

**RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE
BILTHOVEN**

Rapport nr. 758474005

BASISDOCUMENT FLUORIDEN

W. Slooff, H.C. Eerens, J.A. Janus en
J.P.M. Ros (eds.)

November 1988

Dit onderzoek werd uitgevoerd in opdracht en ten laste van het Directoraat-
Generaal Milieubeheer, Directie Stoffen en Risicobeheersing

Verzendlijst basisdocument fluoriden

- 1 Directoraat-Generaal voor Milieubeheer - Directie Stoffen en Risicobeheersing
- 2 Secretaris-Generaal voor Welzijn, Volksgezondheid en Cultuur
- 3 Directeur-Generaal voor Milieubeheer
- 4 Plv. Directeur-Generaal voor Milieubeheer
- 5 Directeur-Generaal van de Volksgezondheid
- 6 Plv. Directeur-Generaal van de Volksgezondheid
- 7 Hoofddirecteur Gezondheidszorg
- 8 Hoofddirecteur Gezondheidsbescherming
- 9 Dr. J.H. Dewaide, Directeur Drinkwater, Water, Bodem (DGM)
- 10 Drs. C.J. van Kuijen, Directeur Stoffen en Risicobeheersing (DGM)
- 11 Mr. G.J.R. Wolters, Directeur Lucht (DGM)
- 12 Drs. C.Y.I. Bootsma (DGM/DWB/W)
- 13 Ir. A.P.M. Blom (DGM)
- 14 Ir. J.P. Cornet (DGM)
- 15 Ir. J.W. Corver (DGM)
- 16 Ing. M.B.M. Koopman (DGM)
- 17 Drs. K. Meijer (DGM)
- 18 Dr. J.A. van Zorge (DGM)
- 19 Ing. R. Faasen (DBW/RIZA)
- 20 Drs. L.H.H. van Vliet (L&V)
- 21 Drs. R.B.M. Wouters (L&V)
- 22 T. Staarink (HIL)
- 23 Directie Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
- 24 Dr. R.M. van Aalst
- 25 Ir. N.D. van Egmond
- 26 Dr. A.W. Fonds
- 27 Drs. C.A. van der Heijden
- 28 Mw.Drs. A.G.A.C. Knaap
- 29 Dr. R. Kroes
- 30 Dr. H.A.M. de Kruijf
- 31 Ir. F. Langeweg
- 32 Prof.Dr. B. Sangster
- 33 Dr.Ir. T. Schneider
- 34 Dr. W. Slooff
- 35 Dr. R. Guicherit (TNO)
- 36 Prof.Dr. A.C. Posthumus (IPO)
- 37 Dr. J. Tesink (Milvetox)
- 38 Ing. P.J. van Wermeskerken (DHV)
- 39 Ing. C.A. Aronds (Hoogovens Groep BV)
- 40 Dr. W.F. ten Berge (DSM)
- 41 Ing. B.J. van Beuzekom (Frans Swarttouw)
- 42 A. Binnerts (Arts du Pont de Nemours)
- 42-46 Dr. W.J. Bontinck (ECETOC)
- 47 Ir. W. de Boo (Nederlands Meststoffen Instituut)
- 48 Mr. H.J. Bouwman (Pechiney Nederland NV)
- 49-53 Mr. J. Brabers (Nefyto)
- 54 C.L.J. Braun (Akzo NV)
- 55 J.A. Buijs (Hermadix Coatings BV)
- 56 Ing. H. Don (DSM Meststoffen BV)
- 57 A.P.G. Dijkmans (Pechiney Nederland NV)
- 58 Ir. J.E.C.M. Jacobs (Aluminium Delfzijl BV)
- 59 Mr.Ing. L.S. de Jonge (Koninklijk Verbond van Nederlandse Baksteenfabrikanten)
- 60 Dr. A.G.J. de Koningh (Shell Nederland Raffinaderij)
- 61 Ir. H.J.D. Lans (ICI Holland BV)
- 62 C.G. van der Lee (Akzo NV)
- 63 Dr. R. Meij (KEMA NV)
- 64 A.K. van der Rhee (Ferro Holland BV)
- 65 Ir. E.Th. Smeets (Isover)
- 66 Ir. L.M. Tromp (Silenka BV)
- 67 Drs. W.M. Zijlstra (BMRO)
- 68 Nederlandse Vereniging van Verwerkers van Chemische Afvalstoffen

- 69 Dr. P.C. Noordam (DGA)
- 70 Dr. L. Reijnders (N & M)
- 71 Ing. C.J. Prins (CBS)
- 72 Ing. J. Jochems (DGA)
- 73-77 Bureau Project Begeleiding
- 78 Bibliotheek MT-TNO
- 79 Bibliotheek CML
- 80 Bibliotheek LAE
- 81 Bibliotheek ACT
- 82 Bibliotheek LBG
- 83 Bibliotheek LLO
- 84 Drs. R. Reiling (LAE/CIMI)
- 85-104 Reserve-exemplaren t.b.v. DGM
- 104-125 Auteurs
- 126-127 Bureau Projecten- en Rapportenregistratie

Titel	Basisdocument fluoriden
Trefwoorden	Basisdocument, fluoriden, bodem-, water- en luchtkwaliteit, normen, meetmethoden, meetstrategieën, bronnen, emissies, productie, verspreiding, omzetting, concentraties in het milieu, humane toxiciteit, ecotoxiciteit, bestrijdingstechnieken, bestrijdingskosten, bedrijfseconomische gevolgen, risico-analyse
Samenvatting	Dit rapport bevat een systematisch overzicht en een kritische evaluatie van de belangrijkste gegevens over de prioritaire stofgroep fluoriden ten behoeve van het effectgericht milieubeleid
Datum publikatie	November 1988
Opdrachtgever	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Directie Stoffen en Risicobeheersing (VROM/SR)
Programmacoördinator	Ir. J. P. Cornet
Projectcoördinator	Ir. A. P. M. Blom
Begeleidingscommissie	Ir. A. P. M. Blom (vz.), Ir. J. W. Corver, Ing. M. B. M. Koopman, Drs. K. Meijer, Dr. J. A. van Zorge (allen DGM), Ing. R. Faasen (DBW/RIZA), Drs. L. H. H. van Vliet (L&V)
Uitvoerende organisatie	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM) met medewerking van het Ingenieursbureau DHV; Nederlandse Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek (TNO); Instituut voor Milieuvraagstukken (IVM), Instituut voor Plantenziektenkundig Onderzoek (IPO); Milvetox
Programmaleider	Dr. W. Slooff (RIVM/BPB)
Deelprojectleiders	Drs. H. C. Eerens, Drs. J. A. Janus, Drs. J. P. M. Ros
Auteurs	Dr. W. Slooff, Drs. H. C. Eerens, Drs. J. A. Janus, Drs. J. P. M. Ros (eds.), Ing. P. J. C. M. Janssen, Drs. J. A. Janus, Drs. A. G. A. C. Knaap, Drs. P. Lagas, Drs. A. J. C. M. Matthijsen, Dr. H. F. R. Reijnders, Dr. J. Struijs, Ir. H. J. W. J. van de Wiel (RIVM), Ir. C. J. M. Anzion (DHV), Ir. L. J. van der Eerden (IPO), Dr. J. A. Duiser, Drs. J. C. Th. Hollander, Ir. P. de Jong (TNO), Drs. K. F. van der Woerd (IVM)
Toetsingscommissie	Dr. Ir. T. Schneider (vz.), Dr. R. M. van Aalst, Ir. N. D. van Egmond, Dr. A. W. Fonds, Drs. C. A. v. d. Heijden, Drs. A. G. A. C. Knaap, Dr. H. A. M. de Kruijf, Ir. F. Langeweg

INHOUD

SAMENVATTING

INLEIDING

1

1. Stofeigenschappen en bestaande normen	3
1.1. Stofeigenschappen	3
1.1.1. Naamgeving en registratienummers	3
1.1.2. Fysische en chemische eigenschappen	4
1.2. Normen en richtwaarden	5
1.2.1. Bodem	5
1.2.2. Water	7
1.2.3. Lucht	7
1.2.4. Voeding en drinkwater	8
1.2.5. Overige	10
2. Produktie, toepassing, bronnen en emissies	12
2.1. Produktie, in- en uitvoer en toepassingen	12
2.2. Bronnen en emissies	13
2.2.1. Ontsluiting fosfaatertsen	13
2.2.2. Verwerking mineralen	18
2.2.3. Metaalindustrie	21
2.2.4. Overige chemische industrie	26
2.2.5. Energiewinning	26
2.2.6. Diffuse emissies	27
2.2.7. Afvalstoffenverwerking	29
2.3. Bronnen in- en uitvoer vanuit het buitenland	29
2.3.1. Buitenlandse emissies naar de lucht	29
2.3.2. Grensoverschrijdende vrachten	30
2.4. Samenvatting en conclusies	31
3. Omzetting, speciatie en verspreiding	34
3.1. Gedrag in bodem	34
3.1.1. Speciatie	34
3.1.2. Retentie	34
3.1.3. Uitspoeling	36
3.1.4. Accumulatie	37
3.2. Gedrag in water	37
3.2.1. Zeewater	37
3.2.2. Zoetwater	38
3.2.3. Onderwaterbodem	39
3.2.4. Zuidhollandse en Zeeuwse wateren	39
3.3. Gedrag in lucht	40
3.3.1. Droge depositie	42
3.3.2. Natte depositie	43
3.4. Gedrag in biota	45
3.5. Samenvatting en conclusies	46
4. Concentraties in het milieu en blootstellingsniveaus	47
4.1. Meetmethoden	47
4.1.1. Grond	47
4.1.2. Water	49
4.1.3. Lucht	50
4.1.4. Analysekosten	55

4.2.	Concentraties in het milieu	56
4.2.1.	Voorkomen in bodem	56
4.2.2.	Voorkomen in water	58
4.2.3.	Voorkomen in lucht	60
4.2.4.	Voeding, drinkwater en tandheelkundige preparaten	77
4.3.	Blootstellingsniveaus	84
4.3.1.	De mens	84
4.3.2.	Aquatisch leven	87
4.3.3.	Terrestrisch leven	87
4.4.	Samenvatting en conclusies	88
5.	Effecten	91
5.1.	Humane toxiciteit	91
5.1.1.	Metabolisme	91
5.1.2.	Effecten op proefdieren	92
5.1.3.	Effecten op de mens	93
5.2.	Ecotoxiciteit	96
5.2.1.	Aquatische organismen	96
5.2.2.	Terrestrische organismen	99
5.3.	Effecten op gewassen en vee	102
5.3.1.	(Cultuur)gewassen	102
5.3.2.	Vee	107
5.4.	Effecten op materialen en wereldschaal	114
5.4.1.	Effecten op materialen	114
5.4.2.	Effecten op wereldschaal	115
5.5.	Risico-evaluatie	117
5.5.1.	Mensen	117
5.5.2.	Aquatische organismen	119
5.5.3.	Terrestrische organismen	123
5.5.4.	Materialen	125
5.5.5.	Wereldschaal	126
6.	Mogelijkheden en kosten van emissiebeperking	127
6.1.	Zuiveringstechnieken	127
6.1.1.	Luchtzuivering	127
6.1.2.	Afvalzuivering	127
6.1.3.	Afvalverwerking	128
6.2.	Emissiebeperking in de praktijk	128
6.2.1.	Fosfaatertsverwerking	128
6.2.2.	Verwerking van mineralen	129
6.2.3.	Metaalindustrie	132
6.2.4.	Overige chemische industrie	135
6.2.5.	Energiewinning	135
6.2.6.	Diffuse emissies	138
6.2.7.	Afvalstoffenverwerking	138
6.3.	Samenvatting en conclusies	138
7.	Bedrijfseconomische gevolgen	140
7.1.	Baksteenfabrieken	140
7.2.	Fosfaatkunstmestindustrie	141
7.3.	Fosfaatwasmiddelenindustrie	142
7.4.	Primaire aluminiumindustrie	142
7.5.	IJzer- en staalindustrie	143
7.6.	Glasvezelindustrie	144
7.7.	Vuilverbranding	144
7.8.	Landbouw	144
7.9.	Samenvatting en conclusies	146

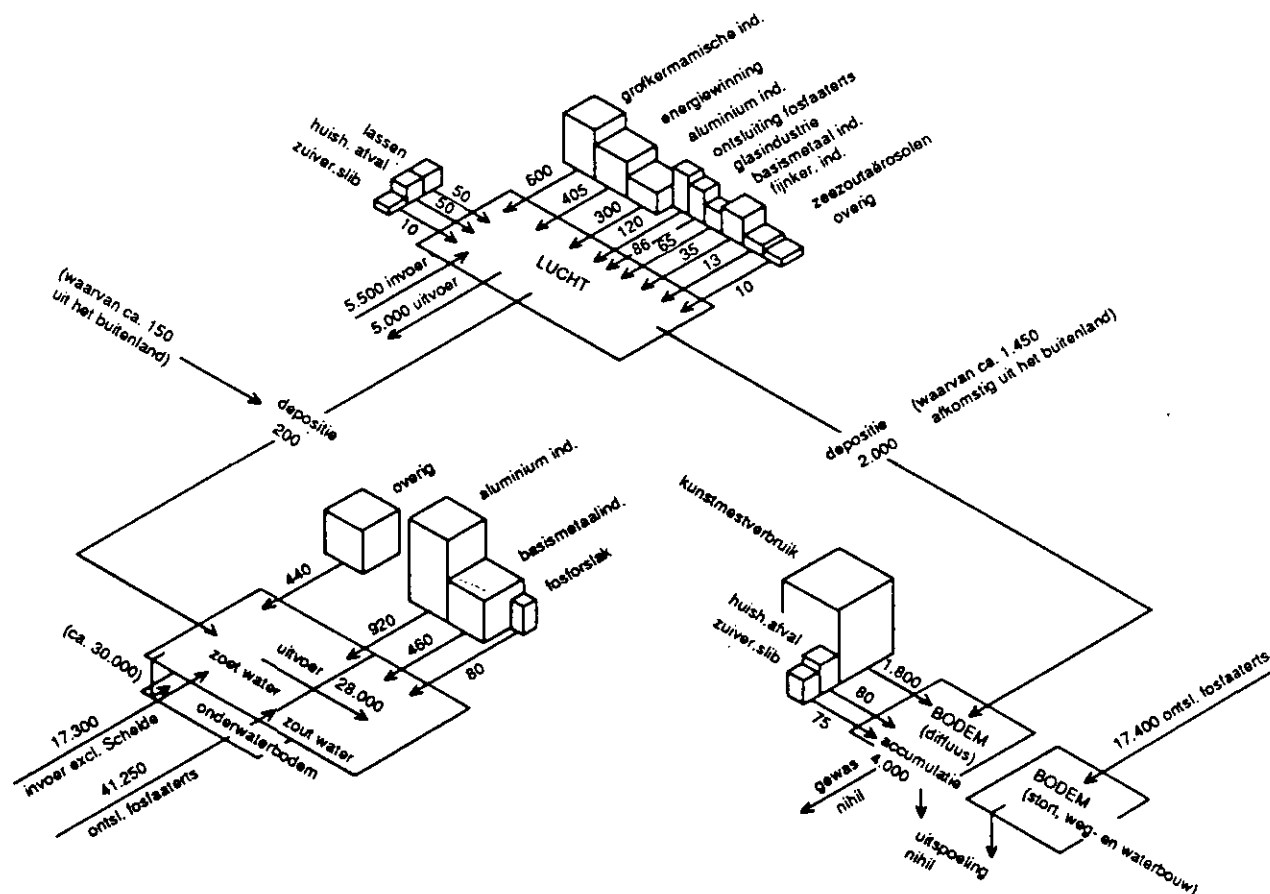
8. Evaluatie	148
8.1. Risico's en risicogroepen	148
8.1.1. Risico's voor de mens	148
8.1.2. Cultuurgewassen en vee	149
8.1.3. Risico's voor ecosystemen	150
8.1.4. Materialen	152
8.1.5. Overige effecten	152
8.2. Overschrijding van de huidige normen en richtwaarden	153
8.2.1. Bodem en grondwater	153
8.2.2. Water	154
8.2.3. Lucht	154
8.2.4. Overig	154
8.3. Meetstrategie	155
8.3.1. Bodem	155
8.3.2. Water	155
8.3.3. Lucht	155
8.4. Voorstel voor milieukwaliteitseisen	156
8.4.1. Bodem en grondwater	156
8.4.2. Oppervlaktewater en sediment	157
8.4.3. Lucht	157
8.5. Benodigde en haalbare emissiereducties	158
8.5.1. Bodem	158
8.5.2. Water	158
8.5.3. Lucht	159
8.6. Conclusies en aanbevelingen	163
9. Referenties	165

SAMENVATTING

Onderhavig document omvat gegevens over de anorganische fluoriden inzake de bronnen en verspreiding, de risico's op basis van afweging van blootstellingsniveaus en schadelijke concentraties, de technische mogelijkheden deze risico's te reduceren en de bedrijfseconomische gevolgen van maatregelen. Deze informatie dient als wetenschappelijke basis voor het formuleren van het effectgericht normstellingsbeleid.

De anorganische fluoriden verdienen nadere aandacht omdat het vooralsnog onvoldoende duidelijk is in welke mate en op welke schaal effecten op de volksgezondheid, ecosystemen, cultuurgewassen en vee optreden. Ook is er onvoldoende inzicht in de mate waarin fluoride accumuleert en op termijn (meer) problemen oplevert.

Een algemeen overzicht van de emissies en het transport van fluoriden naar de milieucompartimenten in Nederland is in figuur A gegeven.



Figuur A : Fluoride-stromen in het Nederlandse milieu (in ton per jaar, jaarbasis 1985)

De emissie naar de lucht bedraagt per jaar ruim 1700 ton, waarbij de grofkeramische industrie, de energiewinning en de aluminium industrie de belangrijkste bronnen zijn. Naar water vindt kwantitatief de belangrijkste emissie plaats door ontsluiting van fosfaaterts op brak/zout water, maar gezien de speciatie en daarmee de biologische beschikbaarheid zijn de kleinere lozingen door de aluminium- en de basismetaal-industrie relatief van meer betekenis. De diffuse belasting van de bodem geschiedt vooral door het kunstmestverbruik en de depositie. De depositie is des te meer van belang daar dit proces uiteindelijk leidt tot de meest kritische effecten. Geschat wordt dat gemiddeld voor Nederland ongeveer 75% van de depositie uit het buitenland afkomstig is. De invloed van het buitenland is het grootst in Zuid-Limburg en Zeeuws-Vlaanderen. De belangrijkste emissiegebieden in Nederland zijn Oost-Groningen, het Rivierengebied, het Sloegebied en het Rijnmondgebied.

Fluor is een zeer reactief halogeen. Doordat het gemakkelijk verbindingen aangaat, komt het in de vrije natuur niet in zuivere vorm voor. Het gedrag en de biologische beschikbaarheid van de vele fluoride-verbindingen kunnen aanzienlijk verschillen, hetgeen een globale evaluatie bemoeilijkt.

Bij de mens speelt fluoride een rol bij de ontwikkeling van het gebitsemal en het skelet. Een lage fluoride inname werkt preventief met betrekking tot tandbederf, terwijl een hoge inname kan leiden tot afwijkingen van het gebit (tandfluorose) en skelet (botfluorose). De beschikbare gegevens geven aanleiding te veronderstellen dat de huidige orale blootstelling in het algemeen geen risico inhoudt voor de bevolking in Nederland.

Ofschoon de gegevens ontoereikend zijn om een uitspraak te doen over de mogelijk maximaal aanvaardbare concentraties in de lucht voor de mens, kan wel de conclusie worden getrokken dat de huidige concentraties in binnen- en buitenlucht (ook rondom bronnen) geen schadelijke invloed zullen hebben op de gezondheid van de mens.

Op basis van de langdurend toxiciteitsonderzoek wordt voor waterorganismen voor het zoete oppervlaktewater een maximale concentratie van $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ voorgesteld (opgeloste hoeveelheid). Dit concentratieniveau wordt tevens voor de mens als toxicologisch maximaal aanvaardbaar in drinkwater beschouwd met betrekking tot het optreden van tandfluorose en wordt door de EEG voorgesteld als grenswaarde voor oppervlaktewater bestemd voor de

bereiding van drinkwater. In Nederland is deze grenswaarde alsook de norm voor drinkwater lager gesteld, nl. respectievelijk 1,0 en 1,1 mg.l^{-1} . De keuze van het maximum toelaatbare niveau varieert derhalve van 1,0 tot 1,5 mg.l^{-1} .

Overschrijdingen van het niveau van 1 mg.l^{-1} in het zoete oppervlaktewater zijn in Nederland sinds 1980 sterk afgenomen. Kwartaalgemiddelden liggen onder deze grens, met uitzondering van het Kanaal van Gent naar Terneuzen (gedaald van ca. 8 naar 1,5-2 mg.l^{-1} in de afgelopen 10 jaar) en, mogelijk, een aantal kleinere wateren in emissiegebieden. In deze gebieden kunnen nadelige effecten niet worden uitgesloten. Conform recente beleidsuitgangspunten wordt de streefwaarde gesteld op 1% van het maximaal aanvaardbare niveau (dus 0,01-0,15 mg.l^{-1}), danwel op het achtergrondniveau (0,01-0,3 mg.l^{-1}) indien de af te leiden streefwaarde het natuurlijk achtergrondniveau onderschrijdt. De keuze van de ondergrens varieert derhalve van 0,01-0,3 mg.l^{-1} .

In het mariene milieu komt fluoride van nature in hoge concentraties (1,3 mg.l^{-1}) voor en behoort dan ook tot de macrocomponenten van zeewater. Onderzoek aan een beperkt aantal soorten organismen geven aanleiding te veronderstellen dat beneden een concentratie van 5 mg.l^{-1} geen onacceptabele effecten zijn te verwachten. De huidige niveaus, ook in het kustwater, liggen hier onder.

Met betrekking tot terrestrische ecosystemen zijn er onvoldoende gegevens om een aanvaardbare concentratie voor bodem of lucht voor te stellen. Voor planten is de belasting via de lucht het meest kritisch; voor dieren is de orale route het meest van belang.

Gezien de relatief hoge natuurlijke F-gehalten in de bodem lijkt het effect op de bodemflora en -fauna niet het meest kritisch. Indien echter op termijn door langdurende hoge bodem-belasting het adsorptiecomplex met de bodemoplossing een evenwichtsituatie bereikt, kan op lokale schaal de fluoride-concentratie in het grondwater de referentiewaarde (0,5 mg.l^{-1}) en zelfs de huidige drinkwaternorm (1,1 mg.l^{-1}) gaan overschrijden.

Met betrekking tot de atmosferische F-concentraties zijn vooralsnog dezelfde advieswaarden van toepassing als die afgeleid voor de bescherming van cultuurgewassen en landbouwhuisdieren. Deze advieswaarden zijn indirect uit effecten danwel schade afgeleid. De onzekerheid hierin is groot en

vraagt gezien de belangen om nader onderzoek. Evenals bij het oppervlaktewater wordt vooralsnog een traject van maximale concentraties aangegeven, waarbinnen sprake is van verschillende beschermingsniveaus:

- $0,05 \mu\text{g.m}^{-3}$ als maximum jaargemiddelde (pH 1 oplosbare fractie) gedurende het hele jaar (dus ook in de winter) ter bescherming van flora en fauna,
- $0,13 \mu\text{g.m}^{-3}$ als maximum jaargemiddelde (pH 1 oplosbare fractie) ter bescherming van de (meeste) cultuurgewassen en wilde flora,
- $0,18 \mu\text{g.m}^{-3}$ als maximum jaargemiddelde ($0,13 \mu\text{g.m}^{-3}$ seizoensgemiddelde; pH 1 oplosbare fractie) ter bescherming van het rundvee en wilde fauna in het beweidingsseizoen.

Metingen rondom bronnen geven aan dat de fluoride concentraties over het algemeen in de afgelopen jaren zijn gedaald. Overschrijding van de huidige interim-grenswaarde ($0,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ seizoensgemiddeld) vindt nog om een beperkt aantal bronnen plaats. Een verdere afname van de concentraties wordt verwacht na uitvoering van voorgenomen maatregelen, i.c. toepassing van rookgasreinigingsinstallaties in kolengestookte elektriciteitscentrales en in afvalverbrandingsinstallaties (emissie-reductie van meer dan 400 ton per jaar). Door het treffen van verdere maatregelen kan de fluoride-emissie in Nederland maximaal met bijna 1000 ton verlaagd worden, zij het niet zonder economische gevolgen voor de meeste betrokken bedrijven. Door treffen van deze maatregelen is het voldoen aan de huidige interim-grenswaarde in de emissie-gebieden haalbaar, met uitzondering vlakbij de emissiebronnen in Oost-Groningen en het Sloegebied. Een maximum jaargemiddelde van $0,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ (ongeveer overeenkomend met de hoogste advieswaarde) is volgens schattingen dan echter in Oost-Groningen en Zeeuws Vlaanderen waarschijnlijk niet haalbaar, terwijl dit maximum in het Sloegebied zeker overschreden zal worden. Toepassing van luchtzuiveringstechnieken brengt bij gebruik van droge systemen chemisch afval (meer dan 1000 ton per jaar) met zich mee waarvoor mogelijkheid tot hergebruik onzeker is, en bij gebruik van natte systemen een geringe concentratieverhoging in het oppervlaktewater, waarvan kan worden aangenomen dat het effect niet aantoonbaar is.

Met betrekking tot terrestrische ecosystemen worden de "no-effect" niveaus met uitzondering van het NW van Nederland overschreden. De ernst en de omvang van ecologische schade is echter niet aan te geven. Betreffende de cultuurgewassen vindt oogstreductie plaats ten aanzien van bloemen, bloembollen, bomen en potplanten, maar lijkt over het algemeen beperkt. Schade aan vee in termen van een verminderde melkopbrengst treedt lokaal en deels regionaal in sommige emissiegebieden op. Het rundvee dat lokaal aan (te)

hoge F-concentraties is blootgesteld wordt op 'rond 2000 stuks geraamd. In Zeeuws Vlaanderen, het Sloegebied en in het Rijnmondgebied krijgt het rundvee anti-fluorkorrels toegediend om de fluoride-intoxicatie binnen aanvaardbare grenzen te houden. Zowel voor de schade aan cultuurgewassen en landbouwhuisdieren bestaan in een aantal gevallen schadevergoedings-regelingen.

Er zijn geen gegevens die erop wijzen dat fluoriden bij de huidige atmosferische concentraties een rol spelen in de aantasting van materialen. Ook het aandeel van waterstoffluoride in de totale F-depositie is verwaarloosbaar. De bijdrage uit de stratosfeer aan de waterstoffluoride concentraties in de troposfeer als gevolg van de CFK's kan in de komende 50 jaar oplopen tot ca. $0,001 \mu\text{g.m}^{-3}$. Gezien de "no-effect" niveaus zijn derhalve op wereldschaal voorlopig geen effecten op leefniveau te verwachten.

Geconcludeerd kan worden dat de fluoride concentraties in water en lucht in Nederland in de afgelopen jaren zijn afgenomen, en dat die in de bodem aannemelijkerwijs zijn toegenomen. In bijna alle oppervlaktewateren ligt de fluoride concentratie beneden het schadelijk niveau, terwijl aangenomen wordt dat de bodembelasting in de emissiegebieden (nog) niet heeft geleid tot schadelijke niveaus in het grondwater. De atmosferische fluoride concentraties zijn echter van dien aard dat met uitzondering van het NW van Nederland schade aan ecosystemen en landbouw en veeteelt niet wordt uitgesloten; in emissiegebieden is deze schade aantoonbaar aanwezig. De voorgestelde milieukwaliteitsdoelstellingen voor de lucht berusten echter op overdrachtsfactoren en concentratie-effect relaties waarbij veronderstellingen zijn gedaan, waarvan een aantal een betere onderbouwing verdienen. Diverse onderzoeksaanbevelingen worden gedaan.

INLEIDING

Het milieubeleid op rijksniveau is in de eerste plaats gericht op het bereiken en het handhaven van een zodanige milieukwaliteit, dat de gezondheid en het welbevinden van mensen en de instandhouding van dieren, planten, goederen en vormen van gebruik in algemene zin gewaarborgd zijn (Indicatief Meerjaren Programma Milieubeheer 1986-1990). Bij gebrek aan toereikende kennis is het voorlopig echter niet mogelijk om de beoogde algemene milieukwaliteit volledig te omschrijven. Daarom is de aandacht geconcentreerd op factoren die waarschijnlijk grote risico's inhouden, waaronder milieugevaarlijke stoffen. Van de vele stoffen die van belang zijn vanwege emissie of gebruik is een lijst van prioritaire stoffen opgesteld. In beginsel worden voor prioritaire stoffen zogenaamde basisdocumenten opgesteld. Basisdocumenten omvatten stofs- of stof-groepsgewijs gegevens over de bronnen en het verspreidingspatroon (bodem, water, lucht, biota), de risico's van feitelijke blootstellingsconcentraties voor mens, (onderdelen van) ecosystemen en materialen en de technische mogelijkheden en bedrijfseconomische gevolgen tot reductie van deze risico's. Deze informatie dient als wetenschappelijke basis voor het formuleren van het effectgericht milieubeleid. Hieruit kunnen milieukwaliteitseisen en een globale taakstelling voor de emissiereductie per bronsoort resulteren.

Onderhavig document heeft fluoriden als onderwerp en beperkt zich tot de anorgische fluoriden. Dit houdt in dat o.a. de chloorfluorkoolwaterstoffen (CFK's) buiten beschouwing worden gelaten. De anorganische fluoriden vragen nadere aandacht gezien de effecten op mens, natuurlijke ecosystemen en op land-, tuin-, bosbouw en veeteelt, waarbij de vraag rijst in hoeverre de problemen uitsluitend lokaal zijn en of accumulatie in het milieu plaats vindt. In tegenstelling tot voorgaande basisdocumenten bleek tijdens de scopingsbijeenkomst dat het merendeel van de gebruikelijke onderwerpen, die in een basisdocument aan de orde komen, van belang te zijn. Het accent zal echter vooral liggen op het (zo goed mogelijk) beschrijven van de bronnen en geëmitteerde verbindingen, het gedrag in lucht, het multicompartimentaal transport, de effecten, de mogelijkheden tot emissie-beperking en de meetmethoden. De beschrijving van effecten op wereldschaal, de productie en toepassingen worden relatief minder belangrijk geacht.

Het document werd opgesteld door het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM) met medewerking en bijdragen van het DHV Raadgevend Ingenieursbureau BV, de Nederlandse Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek (TNO), het Instituut voor Plantenziektenkundig Onderzoek (IPO) en met bijdragen van het Instituut voor Milieuvraagstukken (IvM), het Landbouwkundig Economisch Instituut (LEI) en het adviesbureau Milvetox.

Voor diverse onderdelen, zoals bestrijdingstechnieken en de kosten daarvan, is waardevolle informatie verkregen van het bedrijfsleven. De gewaardeerde medewerking daarvan is verkregen via het Bureau Milieu en Ruimtelijke Ordening van de Raad van Nederlandse Werkgevers Verbonden VNO en NCW.

Het document is integraal op inhoudelijke aspecten getoetst door een toetsingscommissie van het RIVM en aan belangengroeperingen en adviesraden voor commentaar voorgelegd. De begeleiding bij het samenstellen van het document werd verzorgd door een begeleidingsgroep met medewerkers van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Het Ministerie van Verkeer en Waterstaat (DBW/RIZA), en het Ministerie van Landbouw en Visserij.

1. STOFEIGENSCHAPPEN EN BESTAANDE NORMEN

1.1. STOFEIGENSCHAPPEN

Voor de beschrijving van de stoffeigenschappen is een keuze gemaakt voor die fluorverbindingen, die van belang zijn in het kader van dit basisdocument.

1.1.1. Naamgeving en registratienummers

In tabel 1.1. zijn van de belangrijkste vormen van voorkomen van fluor de verschillende benamingen, het registratienummer en de molekuulformule gegeven.

Tabel 1.1. Naamgeving, CAS-registratie en molekuulformule van enkele vormen van fluor(verbindingen)

Nederlandse naam	CAS registratie naam	Engelse naam	CAS reg. nummer	Molekuul formule
Fluor	fluorine	fluorine	7782 -41-4	F ₂
Fluor atoom	atomic fluorine	atomic fluorine	63241-95-2	F ⁻
Fluoride	fluoride	fluoride	16984-48-8	F ⁻
Waterstoffluoride	hydrofluoric acid	hydrogen fluoride	7664 -39-3	HF
Waterstoffluoride-ion	fluoride	hydrogen fluoride ion	18130-74-0	H F ⁻
Natriumfluoride	sodium fluoride	sodium fluoride	7681 -49-4	NaF
Natriumwaterstoffluoride	sodium fluoride	sodium hydrogen fluoride	1333 -83-1	NaHF
Kaliumfluoride	potassium fluoride	potassium fluoride	7789 -23-3	KF
Kaliumwaterstoffluoride	potassium fluoride	potassium acid fluoride	7789 -29-9	KHF
Aluminiumfluoride	aluminium fluoride	aluminium fluoride	7784 -18-1	AlF ₃
Ammoniumfluoride	ammonium fluoride	ammonium fluoride	12125-01-8	NH ₄ F
Ammoniumwaterstoffluoride	ammonium fluoride	ammonium hydrogen fluoride	1341 -49-7	(NH ₄)HF
Siliciumtetrafluoride	tetrafluorosilane	silicontetrafluoride	7783 -61-1	SiF ₄
Calciumfluoride	calcium fluoride	calciumfluoride	7789 -75-5	CaF ₂
Natriummonofluorofosfaat	phosphorofluoridic acid	sodiummonofluorophosphate	10163-15-2	Na ₂ F ₂ PO ₃
Natriumaluminiumfluoride	trisodium hexafluoroaluminate	sodium aluminiumfluoride	13775-53-6	Na ₃ AlF ₆
<u>Fluorhoudende mineralen</u>				
Vloeispaat	fluorite	fluorspar	14542-23-5	CaF ₂
Kryoliet	cryolite	cryolite	15096-52-3	Na ₃ AlF ₆
Fluorapatiet	fluorapatite	fluorapatite	1306 -05-4	Ca ₅ F(PO ₄) ₃
			58051-82-4	Ca ₅ FPO ₄
			12525-40-5	Ca ₇ F ₂ (PO ₄) ₄

1.1.2. Fysische en chemische eigenschappen

- Fluor en fluorverbindingen

Het eenwaardige element fluor is een halogeen dat door de sterke affiniteit tot andere elementen in de vrije natuur niet in zuivere vorm voorkomt (Waldbott, 1963). Het is het sterkst reactief van alle elementen en reageert daarmee direct, met uitzondering van zuurstof en stikstof (Banks en Goldwhite, 1966). In waterige oplossing vormen fluoride-ionen complexen met metaalionen, zoals FeF_6^{-3} , AlF_6^{-3} , MnF_5^{-2} en MnF_3^- . De toxiciteit van anorganische fluoriden wordt voornamelijk bepaald door dit gedrag en de vorming van onoplosbare fluoriden. Met metalen worden verbindingen gevormd die gewoonlijk de ionvorm hebben, zowel in kristalvorm als in oplossing. De meeste van deze fluoriden zijn goed oplosbaar in water, niet of slecht oplosbaar zijn lithium-, aluminium-, strontium-, barium-, lood-, magnesium-, calcium- en mangaanfluoriden. Enkele fluoriden met een hoog smeltpunt worden zelfs door kokend zwavelzuur niet volledig ontleed. Fluor en waterstoffluoride vormen met niet-metalen covalente verbindingen zoals fluormonoxide, siliciumtetrafluoride en zwavelhexafluoride. Covalente verbindingen hebben in het algemeen een laag smeltpunt en grote vluchtigheid (Durrant en Durrant, 1962; WHO, 1984).

- Waterstoffluoride

Waterstoffluoride is de meest toxische fluorverbinding. Bij kamertemperatuur is waterstoffluoride een kleurloze vloeistof of gas met een bijtende geur. Het vriespunt is -83°C en het kookpunt $19,5^\circ\text{C}$. Het rookt aan de lucht en beneden 20°C is het volledig oplosbaar in water. Waterstoffluoride in vloeibare vorm is een van de bekendste sterke zuren (Horton, 1962); zelfs niet-basische verbindingen als alcoholen, ketonen en minerale zuren worden geprotoneerd en opgelost. Het is een sterk wateronttrekkend middel; hout en papier worden er door verkoold en aldehyden ondergaan condensatie door eliminatie van water (Gall, 1966; WHO, 1984). De oplossing van HF in water is echter een zwak zuur.

- Alkalifluoriden

De alkalifluoriden hebben een hoog smelt- en kookpunt en zijn goed tot zeer goed oplosbaar in water. Alle alkalifluoriden, behalve het lithiumzout, absorberen waterstoffluoride, waarbij zure fluoriden worden gevormd van het type MHF_2 , waarin M het alkali-metaal is (Banks en Goldwhite, 1966).

- Siliciumtetrafluoride en fluorsilicaten .

Siliciumtetrafluoride is een kleurloos en zwaar giftig gas met een bijtende geur. Het kookpunt is -86°C en het smeltpunt -90°C . Het gas reageert met water onder vorming van het hexafluorsilicaat-ion, dat zeer giftig is. De meeste fluorsilicaten zijn oplosbaar in water (WHO, 1984a).

Fluoride kan gemakkelijk tot zeer moeilijk oplosbare mineralen vormen. De oplosbaarheid is sterk afhankelijk van andere componenten en de pH (zie par. 3.2.2.). In tabel 1.2. is de oplosbaarheid van de meest relevante fluorzouten gegeven. De log K behorend bij de diverse evenwichtsreacties lopen sterk uiteen (log K ca. van -30 tot +30: Elrashidi en Lindsay, 1986; Wibowo en Zielhuis, 1986).

Tabel 1.2. Oplosbaarheid van F-verbindingen (in g.l^{-1}) bij verschillende temperaturen (Dean, 1985)

Verbinding	0°C	10°C	20°C	25°C	30°C
Aluminiumfluoride	5,6	5,6	6,7	-	7,8
Bariumfluoride	-	1,6	1,6	-	1,6
Koolstoftetrafluoride (ml/l)	-	5,5	4,9	-	4,2
Koperfluorsilicaat	735	765	816	841	-
IJzer(II)fluorsilicaat	721	744	-	770	-
Lood(II)fluorsilicaat	1900	-	2220	-	-
Magnesiumfluorsilicaat	263	-	308	-	-
Mangaanfluoride	-	-	10,6	-	-
Nikkelfluoride	-	25,5	25,6	-	-
Kaliumfluoride	447	535	949	-	1080
Kaliumsilicaat	0,77	1,02	1,51	-	2,02
Kaliumwaterstoffluoride	245	301	392	-	468
Natriumfluoride	36,6	-	40,6	-	42,2

De reukgrens voor F_2 is $0,15\text{-}0,30 \text{ mg.m}^{-3}$ (Van Gemert et al., 1984). De reukgrens van waterstoffluoride is $0,03 \text{ mg.m}^{-3}$ (Gezondheidsraad, 1981) en de concentratie waarbij irritatie optreedt is ca. 4 mg.m^{-3} (Rush, 1982).

1.2. NORMEN EN RICHTWAARDEN

1.2.1. Bodem

Voor een multifunctionele bodem wordt de referentiewaarde voor fluor berekend volgens $[\text{F}] = 13 \text{ L} + 175$, waarin L het gewichtspercentage lutum

is. Voor een standaardbodem met een lutumgehalte van 25% geldt $[F] = 500 \text{ mg.kg}^{-1}$. Bij deze of een lagere waarde worden volgens opgave geen als nadelig te waarden effecten verwacht. De referentiewaarde voor fluoriden in grondwater bedraagt $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$; in gebieden met sterke maritieme beïnvloeding komen evenwel van nature hogere waarden voor (zie hfdst. 4) (MPV/88, 1987). Voor gronden waar geen of zeer weinig lutum voorkomt (zoals bijvoorbeeld zandgronden en veengronden; samen ongeveer 50% van de Nederlandse bodem) geldt een referentiewaarde van 175 mg.kg^{-1} .

Voor de beoordeling van de concentratieniveaus in de bodem is in de Leidraad Bodemsanering (VROM, 1983) een toetsingskader aangegeven (zie tabel 1.3.). De hierin genoemde waarden moeten niet worden gezien als normen, maar als een beoordelingskader. Hierin onderscheidt men: A: referentiewaarde, B: toetsingswaarde ten behoeve van (nader) onderzoek en C: toetsingswaarde ten behoeve van saneringsonderzoek. De concentraties worden beschouwd in samenhang met de functie van de bodem en de lokale verontreinigingssituatie. Bij de beoordeling van bodemverontreinigingsgevallen zullen de gedifferentieerde referentiewaarden de huidige A-waarden uit de Leidraad Bodemsanering gaan vervangen (MPV/88, 1987). Op dit moment is het echter niet duidelijk in hoeverre de A-waarden nog van kracht zijn. Vervanging van de A-waarden zoals gesuggereerd in MPV/88 (1987) kan tot discrepantie met betrekking tot de B- en C-waarden leiden.

In Zwitserland is de richtwaarde voor het totaalgehalte aan fluoride in de bodem 400 mgF.kg^{-1} droge stof en voor het gehalte aan oplosbaar fluoride 25 mgF.kg^{-1} droge stof (SCMO-TNO, 1986).

Tabel 1.3. Toetsingskader voor de beoordeling van de concentratieniveaus van fluoriden in de bodem m.b.t. sanering

Matrix	A	B	C
Bodem (mg.kg^{-1} droge stof)	200 (500*)	400	2000
Grondwater ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	300	1200	4000

* zie tekst

1.2.2. Water

Aan oppervlaktewater dat bestemd is voor de bereiding van drinkwater worden een aantal kwaliteitseisen gesteld (zie tabel 1.4.).

Tabel 1.4. Kwaliteitseisen voor oppervlaktewater (mgF.l^{-1}) bestemd voor de bereiding van drinkwater

Land/rivier	Mate van zuivering	Max. conc.	Opmerkingen	Ref.
EEG	eenvoudig	0,7-1 *	richtwaarde	1
		1,5	grenswaarde	
	normaal	0,7-1,7 *	richtwaarde	
NL	grondig	0,7-1,7 *	richtwaarde	2
	eenvoudig	1,0	grenswaarde	
	normaal	1,0	richtwaarde	
Rijn (BRD)	grondig	1,0	richtwaarde	3
		1	grenswaarde	

* Maximumwaarden zijn afhankelijk van de gemiddelde jaartemperatuur

1: EEG (1975)

2: Waterleidingbesluit (1984)

3: IAWR (1986)

1.2.3. Lucht

In tabel 1.5. en 1.6. zijn de kwaliteitseisen voor respectievelijk de lucht op de werkplek en de buitenlucht gegeven.

Tabel 1.5. Luchtkwaliteit op de werkplek (MAC-waarden, tijdgewogen gemiddelden (TGG) gedurende 8 uur per dag, in totaal 40 uur per week) in mgF.m^{-3}

Land	MAC-waarden	Opmerkingen	Referentie
Nederland	2	fluor	Nationale MAC-lijst (1986)
	2,5	fluoriden; in behandeling	
	2	waterstoffluoride	
VS, ACGIH	2	fluor	Wibowo en Zielhuis (1986)
	4	fluor (10 min)	
	2,5	fluoriden	
USSR	2,5	waterstoffluoride (10 min)	TNO (1977)
	0,5	waterstoffluoride	
	0,2	fluor	
West-Duitsland	2,5	fluoriden	
	2,5	mengsel van fluoriden en waterstoffluoride	
	2,5	waterstoffluoride	
Zweden	2	waterstoffluoride	TNO (1977)
Oost-Duitsland	1	waterstoffluoride	

In augustus 1987 is een concept-rapport van de Werkgroep van Deskundigen uitgebracht waarin wordt voorgesteld de MAC-TGG 15 minuten-waarden als volgt samen te stellen:

Fluor	0,5 mgF.m ⁻³
Waterstoffluoride	1 mgF.m ⁻³
Oplosbare fluoriden	2 mgF.m ⁻³

Hiermee zouden de MAC-TGG 8-uurwaarden komen te vervallen (WGD, 1987). Voor Duitsland zijn in de TA Luft (1986) normen en richtlijnen t.a.v. fluoride-emissie opgenomen. Voor emissies van stofdeeltjes die gemakkelijk oplosbare fluoriden bevatten (bijv. NaF), geldt een maximale emissieconcentratie van 5 mg.m⁻³ bij een massastroom van meer dan 25 g per uur. Voor de emissie van fluor en fluorverbindingen, voor zover in damp- of gasvorm aanwezig, geldt eenzelfde maximale emissieconcentratie echter bij een massastroom van meer dan 50 g per uur. Installaties met een emissie van fluor of gasvormige anorganische fluorverbindingen die meer dan 0,5 kg.uur⁻¹ (als HF) bedraagt, moeten continu bemeten worden. De meettechniek moet voldoen aan VDI-richtlijnen 2470 en 2286; in de buitenlucht dient de meting te geschieden volgens VDI-richtlijn 2452. De controle van de emissie bij de produktie van HF is geregeld in VDI-richtlijn 2296.

1.2.4. Voeding en drinkwater

In de buitenlandse literatuur zijn schattingen gemaakt van de veilige en, op basis van de cariës-remmende werking, gewenste dagelijkse fluorinname. Deze is afhankelijk van de leeftijd (zie tabel 1.7.).

Ekstrand et al. (1981) adviseren 0,05-0,07 mg F per kg lichaamsgewicht per dag.

De normen voor drinkwater zijn vermeld in tabel 1.8. In natuurlijk mineraal- en bronwater is maximaal 2 mg.l⁻¹ toegestaan (Contaminantenboekje, 1987). In Oostenrijk is in mineraalwater maximaal 1,5 mgF.l⁻¹ toegestaan (Von Marktl, 1986).

Tabel 1.6. Luchtkwaliteitseisen voor buitenlucht in mg.m^{-3} (IDC, 1985)

Land	Concentratie	Opmerkingen
Nederland	0,0028	daggemiddelde
(interim grens- waarden)	0,0008	maandgemiddelde
	0,0004	groeiseizoen gemiddelde (april t/m oktober) (als HF en anorganische gasvormige fluor- verbindingen, als F^-)
West-Duitsland	0,001	rekenkundig gemiddelde van 1/2 uurwaarden over een jaar
	0,003	98 percentiel van 1/2 uur-waarden over een jaar (als HF en anorganische gasvormige fluorverbindingen, als F^-)
Brugge (België)	0,004	daggemiddelde
	0,002	jaargemiddelde (als F)
USSR	0,02	maximum
	0,005	daggemiddelde, gasvormige verbindingen (HF, SiF_4)
	0,03	maximum
	0,01	daggemiddelde (als goed oplosbare anorga- nische verbindingen; NaF, Na_2SiF_6)
	0,2	maximum
	0,03	daggemiddelde (slecht oplosbare anorga- nische verbindingen; AlF_3 , Na_3AlF_6 , CaF_2)
	0,03	maximum
	0,01	daggemiddelde (als mengsel van fluor en fluorverbindingen)
VS- Montana	0,007	daggemiddelde (als HF)
- New York	0,007	daggemiddelde, platteland (als HF)
	0,0013	daggemiddelde, stad (als HF)
	0,0026	daggemiddelde, industriegebied (als HF)
- Ontario	0,0026	daggemiddelde (als HF)
	0,007	daggemiddelde (als HF)
	0,07	halfuurgemiddelde
- Pennsylvénia	0,005	daggemiddelde (als HF)
Canada	0,085	daggemiddelde
	0,055	weekgemiddelde
	0,035	maandgemiddelde
	0,02	70 dagen gemiddelde
China	0,02	maximum, als F
	0,007	daggemiddelde

Tabel 1.7. Voorgestelde dagelijkse fluor-inname (mg)

Leeftijd	Hoeveelheid	Referentie
1-3 jarigen	0,5-1,5	Food and Nutrition Board (1980)
adolescenten	1,5-2,5	
volwassenen	2,5-4,0	
0,5-1 jaar	0,3-0,4	Smith (1984)
1,5-2 jaar	0,5-0,7	
3 jaar	0,7-1,0	
4 jaar	0,9-1,2	
6 jaar	1,2-1,6	
8 jaar	1,4-2,0	
12 jaar	1,8-2,5	
16 jaar	2,3-3,3	
<0,5 jaar	0,1-0,5	LSI (1985)
0,5-1 jaar	0,2-1,0	
1 - 3 jaar	0,5-1,0	
4 - 6 jaar	1,0-2,5	
7 jaar tot volwassenen	1,5-2,5	
volwassenen	1,5-4,0	

Tabel 1.8. Drinkwaternormen (mg.l^{-1})

Land	Max. conc.	Opmerkingen	Referentie
Nederland	1,1	temperatuur-afhankelijk	Waterleidingbesluit (1984)
EEG	0,7-1,7		Contaminantenboekje (1987)
Duitsland	1,5		TNO (1977)
WHO	1,5		WHO (1984b)

1.2.5. Overige

De normen voor veevoedergewassen zijn vermeld in tabel 1.9. (Gezondheidsraad, 1981).

Tabel 1.9. Advieswaarden voor inname van veevoeder

Leeftijd	Per jaar	2 Maanden	1 Maand	Voeding per dag (kg.d.s.)
	mgF.kg^{-1} droge stof, ongewassen produkt			
Vee tot 1 jaar	30	45	55	3 - 4,5
Boven 1 jaar	35	50	65	4,5-10
Volwassenen	40	60	75	10 -17

Volgens het Stoffenbesluit Cosmetica (1980) is in produkten voor mondhygiëne 0,15 % totaal F toegestaan. Voor toepassing op tanden (lokaal) geldt een waarde van 0,5%.

Fluorhoudend afval wordt als chemisch afval gekenmerkt als de concentratie fluor groter is dan 5 g.kg^{-1} of de concentratie fluorverbindingen groter is dan 20 g.kg^{-1} (Wet Chemische Afvalstoffen, 1984; Concept-besluit "Aanwijzing chemische afvalstoffen" van 29 februari 1988).

2. PRODUKTIE, TOEPASSINGEN, BRONNEN EN EMISSIES

2.1. PRODUKTIE, IN- EN UITVOER EN TOEPASSINGEN

In Nederland worden geen anorganische fluoriden als verkoopbaar produkt geproduceerd. Wel wordt bij de produktie van fosfaathoudende kunstmest kiezelfluorwaterstof (H_2SiF_6) als bijprodukt geproduceerd en voor zover mogelijk als zodanig verkocht. Op twee plaatsen worden wel chloorfluorkoolwaterstoffen gemaakt. Als tussenprodukt wordt hierbij waterstof-fluoride geproduceerd.

In tabel 2.1. en 2.2. wordt de in- en uitvoer gegeven van resp. fluor, anorganische fluorverbindingen en fluorhoudende grond- en brandstoffen.

Tabel 2.1. In- en uitvoer van fluor en anorganische fluorverbindingen in 1985 [ton] (CBS, 1985)

Verbinding	Invoer		Uitvoer	
Fluor	4	(4) **	-	
Waterstoffluoride (0,95) *	x ***		822	(781)
Ammonium- en natrium				
Fluoriden (0,49)	645	(310)	209	(100)
Aluminiumfluoride (0,68)	5.282	(3592)	490	(333)
Andere fluoriden (ca. 0,55)	297	(163)	21	(12)
Na ₂ - en K ₂ -hexafluorsilicaat (0,56)	123	(69)	1960	(1098)
K ₂ -hexafluorzirkonaat (ca. 0,40)	19	(8)	-	
Na ₃ -hexafluoraluminaat (0,54)	1.028	(555)	122	(66)
Natuurlijk kryoliet en				
chioliet (0,54)	33	(18)	2	(1)
Vloeispaat (CaF ₂) (0,49)	27.200	(13.328)	220	(109)
Andere fluorsilicaten,				
Fluorboraten en andere				
fluorzouten (ca. 0,55)	1.793	(986)	1758	(967)
Totaal (als F)	>>19.000		3.500	

* het getal tussen haakjes is het gehalte F (kg F/kg verbinding)

** het getal tussen haakjes is de geschatte of berekende hoeveelheid F

*** x - vertrouwelijk gegeven (slechts één of enkele importeurs)

Tabel 2.2. In- en uitvoer van fluorhoudende grond- en brandstoffen in 1985
(CBS, 1985)

Stoffen	F (%)	Totaal (1000 ton)		F (ton)	
		in	uit	in	uit
Steenkool	0,02	6.843	1.469	1.370	290
Cokes	0,02	4.903	996	980	200
IJzererts	0,023	8.507	56	1.960	13
Fosfaaterts	3,8	2.388	57	90.740	2.170
Totaal (globaal)				95.000	2.700

- Toepassingen

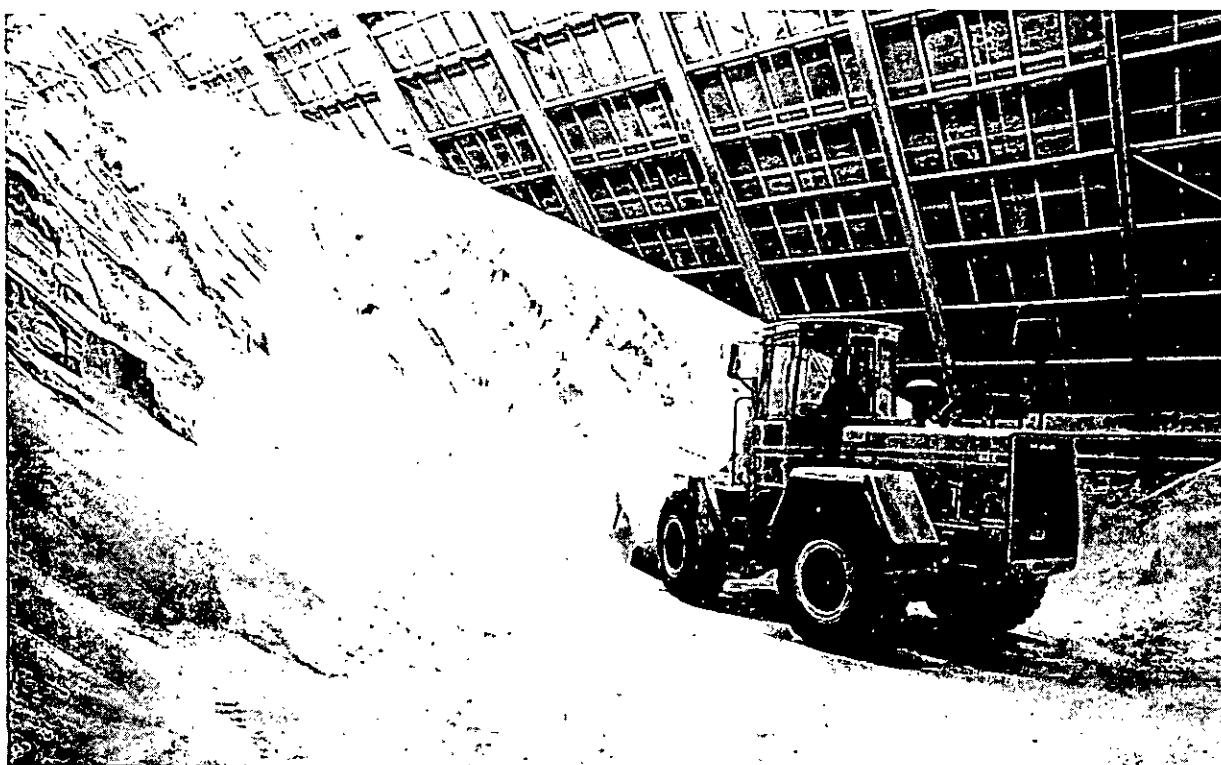
In Nederland worden anorganische fluorverbindingen toegepast vooral ten behoeve van de aluminiumproductie en als vloeimiddel in de staal- en glasvezelindustrie. In 1985 is in de primaire aluminiumindustrie ruim 5000 ton AlF_3 en ruim 2000 ton kryoliet toegepast. Vloeispaat gaat voor ruim 12.000 ton naar de secundaire aluminiumindustrie en verder naar de glasvezel- en de basismetalaalindustrie.

2.2. BRONNEN EN EMISSIES

2.2.1. Ontsluiting fosfaatertsen

In Nederland wordt fosfaaterts ontsloten ten behoeve van de productie van onder meer polyfosfaten, fosforzuur en superfosfaat. Polyfosfaten worden voor de bereiding van wasmiddelen gebruikt. Fosforzuur wordt verder verwerkt bij de productie van kunstmest en voederfosfaat. De samenstelling van fosfaaterts varieert per vindplaats. De globale samenstelling is als volgt: 33% P_2O_5 , 51% Ca, 3-4,5% F (gem. 3,8%) in de vorm van calciumfluoride (CaF_2) en 12% overige elementen.

Polyfosfaten worden door middel van een elektrolytisch en vervolgens nat-chemisch proces uit fosfaatertsen gemaakt. In 1985 werden uit 80.000 ton fosfaaterts polyfosfaten bereid.



Opslagplaats van fosfaaterts (KEMIRA Pernis B.V., foto RIVM)



Filtersysteem (ca. 200 m²) voor de ontsluiting fosfaaterts ter bereiding van fosforzuur (KEMIRA Pernis B.V., foto RIVM)

Emissies naar de lucht treden op uit de elektrolyse-oven, waar zuiver fosfor wordt geproduceerd, bij de aftap van fosforslak en bij de verbranding van de fosfor om fosforzuur te bereiden, dat overigens zeer zuiver is. Gasvormige en stofvormige fluoride-verbindingen worden d.m.v. doekfilters, elektrofilters en gaswassers van de afgassen afgescheiden. Het waswater van de gaswassers wordt gerecirculeerd. Het surplus wordt gedeeltelijk opgenomen in andere afvalstromen. Voor zover het waswater uit zeewater bestaat wordt het surplus geloosd. Dit leidt tot een lozing op zout water van ca. 200 ton F per jaar. De restemissie naar de lucht is niet goed bekend. Aangehouden wordt 30 ton F, maar uit recente (proef)metingen zijn indicaties verkregen dat met name bij de slakaftap, in dit cijfer nog niet meegenomen, aanzienlijke emissies kunnen voorkomen. De overige fluoride, ruim 29 kton, komt vrijwel uitsluitend terecht in de fosforslak, waarvan in 1985 ca. 550 kton (in 1987 700) is geproduceerd.

De slak wordt toegepast in de weg- en waterbouw, van het laatste ca. 80% in zout water. De afgifte van F door fosforslak in zout water is vastgesteld op 4000 mg per ton per etmaal in de beginperiode en na enkele jaren 50 mg per ton (Dijkzeul, 1979). Met de veronderstelling, dat de gemiddelde afgifte 50 mg F per ton per etmaal is, kan de afgifte van de ruim 4,7 miljoen ton fosforslak, die tot en met 1985 is toegepast, op bijna 80 ton per jaar worden geschat. De afgifte vanuit wegen naar de bodem wordt lager verondersteld.

Het fosforzuur voor onder meer de kunstmestbereiding wordt met een nat-chemisch proces bereid. Met name de ontsluiting met zwavelzuur heeft een F-houdende afgasstroom tot gevolg. Behandeling daarvan gebeurt met wassers, hetgeen tot lozing van F (in brak water nabij zee) leidt. Daarnaast ontstaan grote hoeveelheden fosforgips, die ook F bevatten en momenteel worden geloosd.

Ook het geproduceerde fosforzuur bevat nog F. De fluoride, die bij de kunstmestproductie in het afvalwater terecht komt, is gedeeltelijk daarvan afkomstig, gedeeltelijk van direct daarbij ingezet fosfaaterts. De in Nederland geproduceerde kunstmest bevat ca. 6850 ton F, waarvan 5050 ton wordt geëxporteerd en 1800 ton via het gebruik op de Nederlandse bodem komt. Gezien de produktiewijzen is er een verschil in F-gehalte tussen enkel- en tripelsuperfosfaat (HML, 1986). Door HML (1986) wordt in de eerste een gehalte genoemd van gemiddeld 75 kg F per ton P_2O_5 , in de laatste gemiddeld 110. Aangenomen wordt echter dat het F-gehalte

aanzienlijk lager is, gemiddeld 18-22 kg per ton P_2O_5 . Tripelsuperfosfaat wordt in Nederland veel meer toegepast dan enkelsuperfosfaat.

Bij de produktie van voederfosfaten wordt nog een defluoreringsstap met het zuur uitgevoerd. Voederfosfaten bevatten dan ook lage F-gehalten, zodat kan worden voldaan aan het maximaal toegestane gehalte in voederfosfaat. In totaal wordt de hoeveelheid F in voederfosfaat op 20 ton per jaar geschat. Deze komt grotendeels terecht in de mest.

Tabel 2.3. geeft een overzicht van de emissie naar de lucht door de bedrijven die polyfosfaat, fosforzuur en kunstmest produceren. Voorzover bekend gaat het voornamelijk om gasvormig uitgestoten F. Een groot deel van deze emissie bestaat uit restemissie na gaswassers.

Tabel 2.3. Emissies naar de lucht ten gevolge van ontsluiting van fosfaat-ertsen

Produktiecategorie	Emissie (ton F/jaar)	Aantal bedrijven
Produktie polyfosfaten *	60	1
Produktie fosforzuur **	20	3
Overige kunstmestproduktie ***	10	5
Totaal	90	9

* Onzekerheid vrij groot, met name de emissie t.g.v. de slakaftap is onbekend, peiljaar 1986 (vergunningverlenende instantie)

** Peiljaar 1986 (Berenschot/Tebodin, 1987 en vergunningverlenende instantie)

*** Peiljaar 1982 (emissieregistratie) en peiljaar 1986 (vergunningverlenende instantie)

Bij alle bovengenoemde bedrijven vindt zoals aangegeven ook een lozing op water plaats, weergegeven in tabel 2.4. De vorm, waarin de fluoride wordt geloosd, is niet goed bekend. In water van gaswassers is naar alle waarschijnlijkheid een groot gedeelte als vrij ion aanwezig. In gips is zowel Ca als fosfaat te verwachten en F dientengevolge mogelijk voor een groot deel als calciumfluorapatiet.

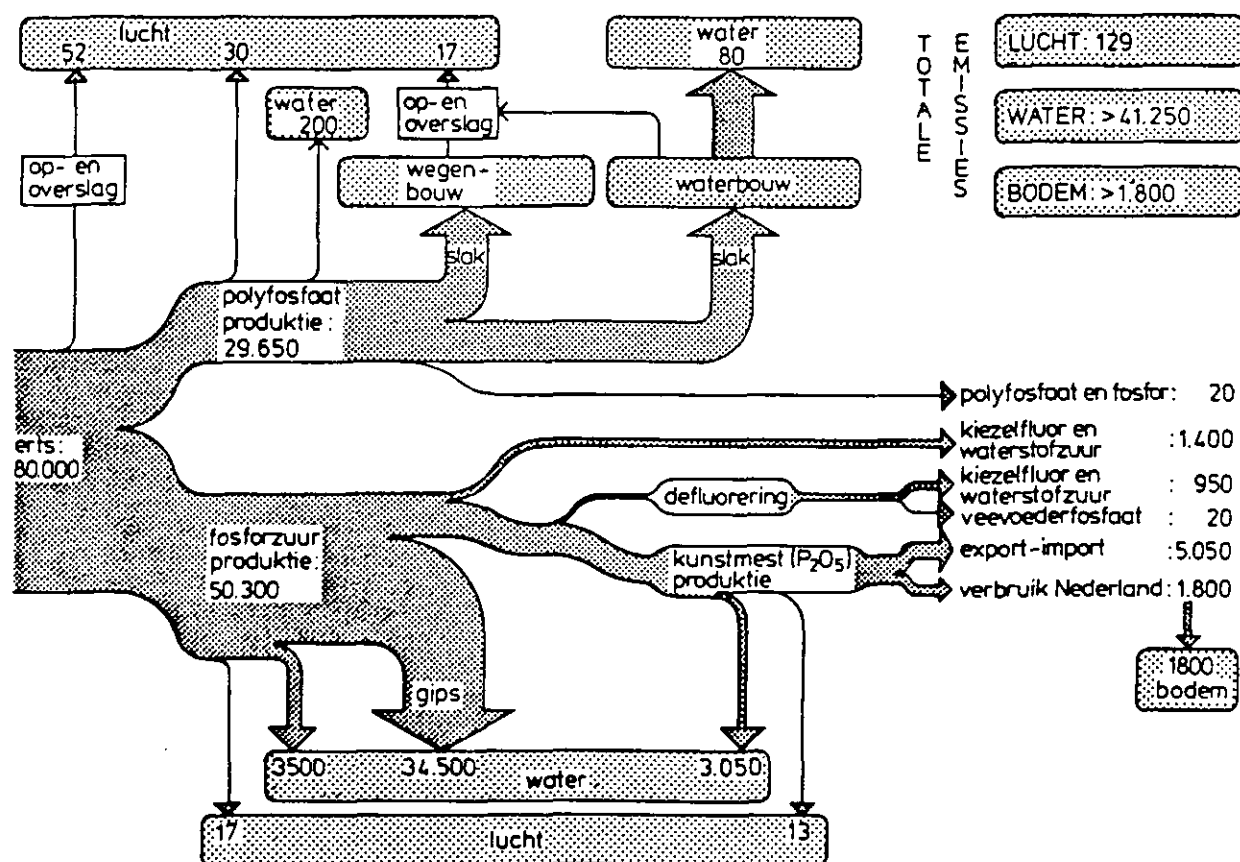
In figuur 2.1. is de fluorbalans weergegeven, voor zover bekend, van de fosfaatertsverwerkende industrie in Nederland. Onderdeel hiervan is ook de emissie, die kan optreden bij de op- en overslag van fluorhoudende bulkprodukten.

Tabel 2.4. Emissies naar water ten gevolge van de ontsluiting van fosfaatertsen

Produktie categorie	Emissie (ton F/jaar)	Aantal bedrijven
Fosforzuurproduktie, in gips *	34.500	
idem, in afvalwater *	3.500	3
Produktie polyfosfaten **	200	1
Overige kunstmestproduktie **	3.050	5
Totaal	41.250	9

* Peiljaar 1986 (Berenschot/Tebodin, 1987)

** Peiljaar 1979-1982 (Emissieregistratie)



Figuur 2.1. Fluorbalans van de fosfaatertsverwerkende industrie in Nederland (1985), uitgedrukt in ton F

Bij lossing van zeeschepen, transportbehandeling op het opslagterrein en belading van binnenschepen vindt stofverspreiding plaats. Hierbij treedt een aanzienlijke fluoride-emissie op. Bevochtiging van het fosfaaterts vindt niet plaats, omdat een hoog vochtgehalte ($> 1\%$) nadelig is voor de verdere verwerking van het fosfaaterts. Emissies van fluoride bij op- en overslag van fosfaaterts vinden plaats bij drie bedrijven, waarvan ca. 80% bij één bedrijf. Daarnaast treedt bij één bedrijf emissie op ten gevolge van op- en overslag van fosforslakken. De emissies zijn geschat op basis van emissiefactoren. De onzekerheid in deze factoren is groot. De totale emissie naar de lucht is ca. 60 ton F per jaar, waarvan 53 ton F per jaar bij de op- en overslag van fosfaaterts (peiljaar 1982; Rijnmond, 1984) en 7 ton F per jaar bij op- en overslag aan fosforslakken (peiljaar 1979; emissieregistratie) in de vorm van vaste deeltjes.

2.2.2. Verwerking mineralen (keramisch, glas en glasvezel)

Bij verhitting van klei, waarin zich fluoride bevindt, worden fluoride-verbindingen naar de lucht geëmitteerd. Gezien de hoeveelheid klei die verwerkt wordt, is vooral de grofkeramische industrie van belang. Daarnaast vindt emissie plaats bij de fijnkeramische en glas(verwerkende) industrie.

- Grofkeramische industrie

De informatie over deze bedrijfstak is voor het grootste deel afkomstig uit het onderzoek door Haskoning (1987). In tabel 2.5. is de regionale verdeling weergegeven.

De fabricage van grofkeramische produkten gaat in grote lijnen als volgt. De klei wordt afgegraven, doorgaans in de directe nabijheid (binnen 20 km) van de fabriek. Bij het afgraven en de opslag wordt gestreefd naar het verkrijgen van een homogeen kleimengsel. Na opslag, voorbereiding en vormgeven wordt het produkt gedroogd teneinde het vochtgehalte te verlagen van gemiddeld 32% naar 2-5%. Vervolgens wordt het produkt gebakken (ook wel branden, sinteren of stoken genoemd). Tijdens deze warmtebehandeling vinden zodanige chemische en fysische veranderingen plaats, dat het eindprodukt de gewenste eigenschappen heeft.

Tabel 2.5. Regionale verdeling van de keramische industrie (ERL, 1979-1983 en Haskoning, 1987)

Provincie	Geschatte emissie (ton F per jaar)	
	Grofkeramisch	Fijnkeramisch
Groningen	36	-
Friesland	3	-
Drenthe	-	< 1
Overijssel	7	-
Gelderland	320	8
Utrecht	49	< 1
Noord-Holland	-	< 1
Zuid-Holland	15	< 1
Zeeland	< 1	< 1
Noord-Brabant	50	3
Limburg	120	19
Totaal	600	35

De chemische omzettingen resulteren in de vorming van fluoriden, die in de rookgassen terecht komen. In de klei is de fluor vooral als vloeispaat (CaF_2) aanwezig. Daarnaast komen aluminiumfluoride (AlF_3), natriumfluoride (NaF), kryoliet ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) en fluorapatiet ($\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) voor. De F-concentraties in de klei variëren sterk tussen de kleiwinplaatsen en ook per lokatie worden grote verschillen gevonden. In Nederland varieert de concentratie tussen de 330 en 660 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ met een gemiddelde van ca. 500 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. De concentratie in het gebakken produkt is gemiddeld 272 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ d.s. (35-400 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ d.s.). Tijdens het bakken verdwijnt er 10-90% F. Waardoor deze sterke variatie in de vervluchtiging van fluoride tijdens het bakken wordt veroorzaakt is niet bekend. Er zijn wel een aantal factoren (kalkgehalte in klei, opwarmtijd, maximale temperatuur) die een rol spelen bij deze variatie, maar hoe en in welke mate is niet duidelijk. Een deel van de vervluchtigde fluoride wordt niet geëmitteerd maar wordt geadsorbeerd aan ovenwanden, in stof gehecht aan het produkt, aan wagens etc. Deze hoeveelheid wordt geschat op 25 mg F per kg d.s. produkt. De emissiefactor wordt op grond van bovenstaande gegevens berekend op gemiddeld 206 mg F per kg d.s. produkt.

Op grond van metingen in rookgassen kan echter ook een emissiefactor worden berekend. Deze bedraagt gemiddeld 192 mg F per kg produkt met een minimum van 65 en een maximum van 385 mg F per kg d.s. produkt. Het percentage gasvormige fluoriden van de totale emissie varieerde tussen de 44 en de 91%; het percentage vaste fluoriden was gemiddeld 22% (spreiding ca. 16%). Van het totale gehalte vaste stoffen bestaat gemiddeld 58% uit fluorverbindingen (spreiding ca. 25%). De vaste fluorverbindingen zijn calciumfluoride, kaliumfluoraluminaat (KAlF_4 , K_3AlF_6) en verbindingen die in de grondstof voorkomen. Als emissiefactor wordt gekozen voor 200 mg F per kg produkt, ongeveer het gemiddelde van de gemeten en de berekende emissiefactor. Dat betekent dat op grond van produktiegegevens van 1984 de totale F-emissie door de grofkeramische industrie berekend kan worden op 600 ton per jaar, geëmitteerd door zo'n 80 bedrijven. De individuele emissies lopen daarbij uiteen van ca. 0,01 tot ruim 18 ton per jaar. De indruk bestaat, dat het aantal bedrijven sindsdien verder is afgenomen, maar de produktie bij benadering gelijk is gebleven.

Eind jaren zeventig zijn de steenfabrieken overgegaan van de oude, hoge schoorstenen (noodzakelijk om de natuurlijke trek te bewerkstelligen) op lage schoorstenen door invoering van rookgasventilatoren. Door het optreden van schade ten gevolge van de F-emissies bleek het toch noodzakelijk te zijn de rookgassen op grotere hoogten, enkele tientallen meters, te emitteren. Dit is echter niet overal gerealiseerd. Uit een overzicht van fabrieken in de provincie Gelderland is gebleken, dat ongeveer de helft van de bedrijven emitteert op een hoogte van 30 m of lager, de andere helft hoger (meestal 50 tot 60 m). Een relatie met de emissie is daarbij niet duidelijk herkenbaar. Voor de verspreiding is verder van belang de warmte-inhoud van de uittredende lucht. Op grond van een twintigtal praktijkgegevens is aangenomen, dat deze veelal tussen 0,1 en 1 MW ligt.

- Fijnkeramische industrie

Er zijn ca. 30 fijnkeramische ondernemingen, waarvan ongeveer eenderde deel in Limburg, eenderde deel in Zuid-Holland en de overige in de rest van Nederland gevestigd zijn. De emissies ontstaan op vergelijkbare wijze als bij de grofkeramische industrie. De klei die bij de fijnkeramiek wordt gebruikt wordt geïmporteerd. Het gemiddelde F-gehalte bedraagt 250 mg.kg^{-1} d.s. Aan de klei wordt kalk toegevoegd, waardoor de F-emissies worden verminderd. De jaarlijkse emissie van deze bedrijfstak bedraagt 30-40 ton

per jaar, waarvan tweederde deel in Limburg plaatsvindt (zie ook tabel 2.5.).

- Glas- en glasvezelindustrie

Binnen de glasindustrie wordt fluoride geëmitteerd bij de fabricage van glas, glasvezels, glas- en steenwol. Het gaat om 8 bedrijven.

De belangrijkste emissies vinden plaats ten gevolge van het gebruik van F-houdende hulpstof kalumiet (hoogovenslak, ca. 7,5 ton F), het hergebruik van F-houdende glasscherven uit het Oostblok en vloeispaat (CaF_2), dat als smeltversneller wordt gebruikt met name bij de glasvezelproductie. Van het laatste blijft ruwweg 60% in het glas achter en het overige deel wordt geëmitteerd naar de lucht (ca. 32%) en het water (ca. 8%). De emissie bij de grootste glasvezelproducent is als puntbron duidelijk de grootste binnen deze categorie bedrijven. Ofschoon beperking bij de inzet van vloeispaat recent heeft geresulteerd in verlaging van de emissiefactor, heeft een toename van de produktie ertoe geleid dat de emissie in 1987 vergelijkbaar is met die in 1985.

In tabel 2.6. staan de emissies naar de lucht door verhitting van mineralen samengevat.

Tabel 2.6. Emissies naar de lucht door verhitting mineralen

<i>Produktiecategorie</i>	<i>Emissie (ton F/jaar)</i>
Grofkeramische industrie*	600
Fijnkeramische industrie**	30
Glas-, glasvezel- en glas- en steenwolindustrie	102
Totaal	732

* gebaseerd op produktiegegevens van 1984 en een emissie-factor

** gegevens emissieregistratie (1979-1983)

2.2.3. Metaalindustrie

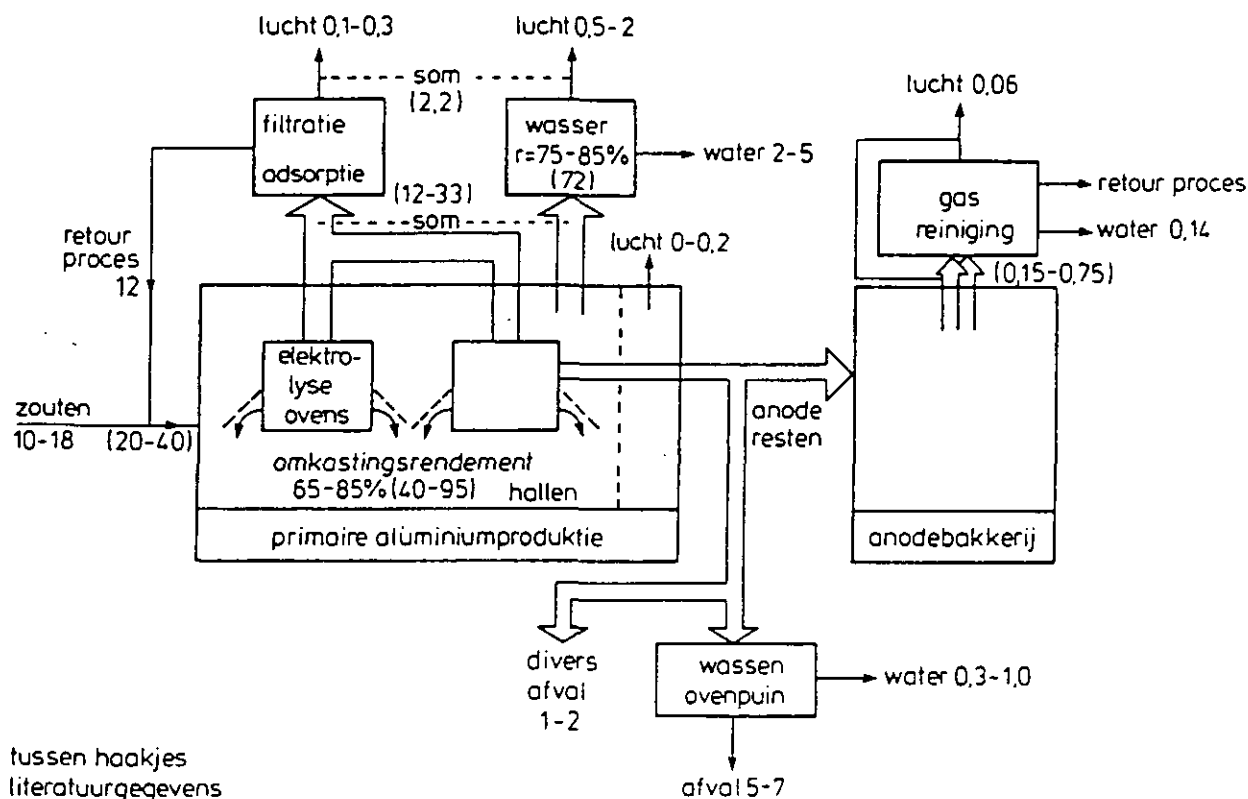
- Aluminiumfabricage

Fluoriden worden in verband met de aluminiumfabricage op drie plaatsen geëmitteerd:

- primaire aluminiumproduktie
- bereiding van koolstofanodes ten behoeve van de aluminiumindustrie
- secundaire aluminiumsmelterijen

De eerste twee processen zijn nauw met elkaar verbonden. Bij één van de twee aluminiumproducenten vinden zij beide plaats. In figuur 2.2. is schematisch weergegeven, op welke plaatsen in de processen de emissies ontstaan en op welke wijze deze in de huidige situatie bij de betreffende bedrijven worden bestreden. In deze figuur is tevens aangegeven, in welke orde van grootte de F-stromen liggen gerelateerd aan de Al-produktie, zowel geschat voor de Nederlandse situatie als in de literatuur vermeld.

Emissies naar de lucht treden op bij afzuiging van de elektrolyse-ovens, afzuiging van de hallen, en via diffuse bronnen. Momenteel worden de afgassen van de elektrolyse-ovens door middel van injectie van aluinaarde gezuiverd van gasvormig fluoride. Vervolgens worden vaste stofdeeltjes met een hoog rendement verwijderd door middel van doekfilters. Afgevangen aluin-aarde wordt in het proces ingezet. De ventilatielucht van de hallen wordt gereinigd met gaswasinstallaties. Aangezien de rendementen van de wassers, met name voor vaste deeltjes, veel lager liggen dan van de doekfilters (met adsorptie aan aluinaarde) is het zogenoemde omkastingsrendement (de fractie die naar de droge filters wordt afgezogen) sterk bepalend voor het totaal rendement.



Figuur 2.2. Schematische voorstelling van de stromen, met fluoride daarin (in kg F per ton Al), bij de primaire aluminiumproductie

Diffuse bronnen treden o.a. op bij op- en overslag van fluorhoudende grondstoffen, morsen van fluorhoudende produkten in de elektrolysehal en de slakverwerking. De totale emissie naar de lucht is weergegeven in tabel 2.7. (Bijl, 1986; Bootsma, 1988; Aluminiumproducenten, 1988).

Tabel 2.7. Emissies naar de lucht bij aluminiumfabricage

Bron	Emissie (ton F/jaar)		
	Gasvormig	Vast	Totaal
Elektrolyse-ovens	22	11	33
Ventilatielucht hallen	37	184	221
Diffuus	2	27	29
Anodebakkerijen	14	-	14
Totaal	75	222	297

De verschillen in de uiteindelijke emissies bij de Nederlandse fabrieken worden bepaald door verschillen in F-verliezen uit de ovens, het omkastingsrendement en in iets mindere mate de rendementen bij de gasreiniging. Emissie naar water vindt via het waswater van de gaswasinstallaties plaats; deze wordt geschat op 780 ton F. Daarnaast bevat het waswater van het ovenpuin nog fluoride, bij benadering 140 ton F.

Tijdens het bakken van anodes komt gasvormig fluoride (HF) vrij. De totale emissie naar de lucht wordt geschat op 14 ton F per jaar in 1983 (Bijl. 1986).

Naast Al-produktie uit aluinaarde vindt secundaire Al-winning plaats uit Al-houdende scrap. De scrap wordt in ovens gesmolten, waarbij een F-houdend afdekzout wordt toegepast om ongewenste componenten (b.v. magnesium) te verwijderen. Het afdekzout bevat 2% F. Per ton geproduceerd aluminium wordt naar schatting 100-200 kg F in afdekzout verbruikt.

Naar schatting werd in Nederland in 1985 ca. 40.000 ton oude scrap verwerkt, waarvan het grootste deel bij één bedrijf. Daarnaast vindt bij de primaire en secundaire aluminiumindustrie nog verwerking van nieuwe scrap (ca. 70.000 ton) plaats. De totale emissie naar de lucht in 1985 wordt door de vergunningverlenende instantie voor de secundaire smelterijen geschat op 1,5 ton F per jaar. Bij twee bedrijven betreft het restemissies na toepassing van kalkinjectie en doekfilters als emissiebeperkende techniek. Het filterstof wordt als chemisch afval afgevoerd.

In 1987 is een nieuwe scrapverwerker van start gegaan. Deze past een produktiewijze toe, waarbij geen smeltzout wordt gebruikt. Daardoor ontstaat geen F-emissie.

In tabel 2.8. zijn de emissies bij de aluminiumindustrie samengevat.

Tabel 2.8. Emissies naar lucht en water bij de aluminiumindustrie

Produktiecategorie	Emissies (ton/jaar)		Aantal
	Lucht	Water	
Aluminiumfabricage	297	920	2 ***
Produktie koolstofanodes	14 *	-	2
Secundaire Al-fabricage	1,5 **	-	3

* peiljaar 1983

** peiljaar 1985

*** 1 bedrijf produceert ook koolstofanodes en is dus tweemaal geteld

- IJzer- en staalfabrikage

Bij de bereiding van ijzer en staal komen fluoriden vrij, omdat ijzererts en gerecirculeerde ijzerhoudende bedrijfsstoffen fluor bevatten. Het fluorgehalte van ijzererts wordt geschat op 0,023% (Aronds, 1976). De ijzererts en de ijzerhoudende bedrijfsstoffen worden bij het sinterproces in aanwezigheid van cokes en kalk op hoge temperatuur gebracht. Hierbij treedt ontleding van de fluorverbindingen op, waardoor (naast emissie naar water) fluor naar de lucht wordt geëmitteerd (voor het grootste deel in de vorm van HF). Naast sinteren vindt tevens pelletiseren van het ertsmengsel plaats. De hierbij optredende emissie wordt bestreden met een gaswasser. Hierbij treedt emissie naar water op. Bij de fabricage van staal wordt natriumfluoride als toeslagstof toegepast, dat tijdens het gietproces deels naar de lucht wordt geëmitteerd. De totale fluoremissie is in tabel 2.9. weergegeven.

Tabel 2.9. Emissie naar lucht en water bij basismetaalindustrie

Bron	Gasvormig	Emissie (ton F/jaar)		
		lucht*	Totaal	water***
Sinterfabriek	40	-	40	160
Pelletfabriek	1	4	5	302
Oxystaalfabrieken	-	20	20**	-
Totaal	41	24	65	462

* peiljaar 1985 (vergunningverlenende instantie)

** onzekerheid vrij groot, aangezien de gegevens niet recent zijn (vergunningverlenende instantie)

*** peiljaar 1982 (emissieregistratie)

- Overige metaalindustrie

Er zijn ook fluoremissies bij gieterijen; deze worden geschat op enkele tonnen per jaar. Bij vele metaalbewerkende bedrijven, zoals bij de oppervlaktebehandeling, worden fluorverbindingen gebruikt en geloosd. De hoeveelheid is niet bekend. Wel is de totale emissie vanuit niet specifiek genoemde bedrijven en bedrijfstakken geschat aan de hand van de Emissieregistratie: 430 ton F per jaar (ER 1979-1983).

2.2.4. Overige chemische industrie

Bij de produktie van pigment treedt bij één bedrijf een relatief grote emissie op. In 1981 was de emissie naar de lucht ca. 500 ton F (Emissie-registratie). In 1982 werd een rookgasreiniging geïnstalleerd, waardoor de emissie daalde tot ca. 60 ton F in 1983 en na optimalisatie van de rookgasreiniging tot 6 ton F in 1985.

Bij de produktie van waterstoffluoride en chloorfluorkoolwaterstoffen trad in 1985 volgens de vergunningverlenende instantie een emissie naar de lucht op van ca. 6 ton F. Een deel betreft een restemissie na een gaswasser.

2.2.5. Energiewinning

Voor de emissie ten gevolge van het stoken van fossiele brandstoffen zijn in Nederland vooral kolen van belang. Het F-gehalte in kolen kan op verschillende manieren worden bepaald. Het percentage, dat bij verbranding in de gasfase komt, hangt samen met de bepalingswijze.

In het kader van het Nationaal Onderzoekprogramma Kolen (NOK) is onderzoek gedaan naar de emissies ten gevolge van het stoken van kolen (PEO, 1986 a,b). Voor fluor is daarbij op grond van metingen en literatuurwaarden aangenomen, dat de concentratie en het percentage in de gasfase varieert als weergegeven in tabel 2.10.

Tabel 2.10. Uitworp van F bij steenkoolverbranding

Conc. in steenkool (mg F/kg)	In gasfase (%)	Emissie (mg F/kg steenkool)	Concentratie in ₃ rookgas (mg F/m ₀ ³)*
190	20	38	3,8
250	25	63	6,3
320	35	110	11
80 **	90	72	7

* standaardcondities (0°C; 101,3 kPa, droog)

** gemiddeld na ontsluiting in waterig milieu (Mey et al, 1985)

Op dit moment wordt het grootste deel van de kolen verstoekt in electriciteitscentrales. Een klein deel wordt in industriële installaties verstoekt (tabel 2.11.).

Tabel 2.11. Verbruik van kolen in Nederland (kton per jaar)
(DHV, 1986; Jeuring, 1987)

Bron	1984	1985	1987
Electriciteitscentrales	5.032	4.900	
Industriële installaties	335	774	
Totaal	5.367	5.674	5.822

Voor een schatting van het toekomstig verbruik van kolen wordt verwezen naar hoofdstuk 6. Op dit moment worden er in 3 electriciteitscentrales kolen gestookt: in Geertruidenberg (nu 1131 MWe, in 1995 1284 MWe), Nijmegen (nu 855 MWe, in 1995 609 MWe) en Buggenum (nu 526 MWe, in 1995 222 MWe). Medio 1988 zijn er 2 kolengestookte centrales bijgekomen, nl. in Rotterdam (1034 MWe) en Borssele (408 MWe). De (gemiddelde) F-emissies worden op grond van een E-factor van 72 mg per kg steenkool geschat (tabel 2.12.). Dit komt overeen met $2,7 \text{ g.GJ}^{-1}$ (gasvormig).

Tabel 2.12. Fluoride-emissies (in ton F per jaar) van kolengestookte electriciteitscentrales en industriële installaties

Jaar	Electriciteits-centrales*	Industriële installaties**	Totaal
1984	360	25	385
1985	350	55	405
1987	420		

* Bij deze schattingen is geen rekening gehouden met rookgasontzwaveling

** In Nederland zijn 3 grote en ca. 40 kleine installaties gevestigd

2.2.6. Diffuse emissies

Fluoriden kunnen op de volgende plaatsen worden geëmitteerd bij gebruik van fluorhoudende produkten:

- Kunstmest en voederfosfaten: zie 2.2.1.
- Glasbewerking

Bij het etsen van glas worden oplossingen van fluorwaterstof of ammonium toegepast. Hierbij kunnen fluoriden vrijkomen. Waarschijnlijk betreft het slechts toepassing in speciale gevallen en is de totale emissie niet groot. Emissiegegevens zijn echter niet bekend.

- Lassen

De bij lassen toegepaste elektroden bevatten fluoriden. Emissie kan optreden via de rookgassen, die bij lassen vrijkomen. De concentratie fluoride in de rookgassen is afhankelijk van onder meer de lasmethode. Een aantal meetgegevens is bekend (Donaldson-Torit BV) en zijn samengevat in tabel 2.13. Schatting van de totale emissie is alleen mogelijk indien verbruikscijfers van elektroden in Nederland bekend zijn. Hierover is echter geen informatie gevonden. Zeer globaal is de emissie te schatten met behulp van een emissiefactor van 10 mg F per inwoner per dag (Handbook of Emission factors, 1983) ten gevolge van lassen. De totale emissie in Nederland is dan ca. 50 ton F per jaar.

Tabel 2.13. Emissies ten gevolge van lassen

Bron	Concentratie in lasrookgas (mg F.m-3) gemiddeld (traject)	
Autogeen lassen	0,01	
Vlamboog lassen		
- handboog lassen	1,5	(0,01-3)
- gasboog lassen	0,01	
Plasmalassen	2,5	(0,02-5)

- Tandheelkundige toepassingen

Emissie naar oppervlaktewater kan optreden via directe lozingen van rioolwater en via rioolwaterzuiveringsinstallaties ten gevolge van gebruik van fluoriden in tandpasta, in fluoridetabletjes en in fluorapplicaties. Het fluoridegebruik in Nederland via tandpasta was in 1986 minder dan 0,5 kg, via tabletjes in 1985 ca. 45 kg. Het gebruik via gel en vloeistoffen wordt geschat op ca. dezelfde hoeveelheid als via tandpasta. Geschat wordt, dat de emissie in de orde van 50 kg per jaar ligt.

2.2.7. Afvalstoffenverwerking

Fluoriden kunnen aanwezig zijn in baggerspecie, zuiveringsslib en huishoudelijk en bedrijfsafval. De belangrijkste bedrijfsafvalstoffen zijn al besproken in de voorgaande paragrafen.

Het F-gehalte in baggerspecie is niet bekend. In 2.2.1. is reeds aangegeven, dat het gips dat bij de fosforzuurproduktie wordt geloosd veel F bevat, hetgeen wellicht gebeurt in de vorm van een onoplosbare verbinding. In dat geval is het waarschijnlijk, dat deze verbinding ook in de baggerspecie aanwezig is.

Het F-gehalte in zuiveringsslib wordt in Nederland niet gemeten. Volgens Engelse literatuur (Water Research Center, 1980) is het gemiddeld gehalte 250 mg F.kg^{-1} d.s., met een grote spreiding. Vertaling van dit gegeven naar de Nederlandse situatie is te onzeker; een verdere kwantificering van F-vracht in zuiveringsslib wordt daarom achterwege gelaten.

Het F-gehalte in huishoudelijk en soortgelijk bedrijfsafval is niet bekend, maar het enigszins beschikbare gedeelte kan worden geschat. Bij verbranding van dit afval ontstaat per ton afval een emissie van 15-20 g F (RIVM, 1987). In 1985 werd in totaal 6.500 kton huishoudelijk en bedrijfsafval geproduceerd, waarvan ca. 2.500 kton werd verbrand. Volgens deze verdeling is in 1985 ca. 50 ton F in de lucht geëmitteerd en 80 ton F op de vuilstort terecht gekomen.

2.3. BRONNEN IN EN AANVOER VANUIT HET BUITENLAND

2.3.1. Buitenlandse emissies naar de lucht

Met betrekking tot buitenlandse emissies zijn geen emissiegegevens beschikbaar. Met behulp van productiecijfers (Eurostat, 1985 en 1986; Industrial Statistics Yearbook, 1983; FAO, 1985; IEA Coal Information, 1986) en emissiefactoren (Handbook of Emission Factors, 1983) is de buitenlandse emissie geschat. Gezien de spreiding in de emissiefactoren is de onzekerheid in deze schatting echter groot. Emissies van fluoriden (zie tabel 2.14.) vinden plaats bij de industrie:

5.5.5. Wereldschaal

Met name door de fotodissociatie van CFK's neemt de HF concentratie in de stratosfeer toe. De bijdrage van deze potentiële bron aan de F-concentratie in de troposfeer is vooralsnog verwaarloosbaar. Ofschoon in de komende decennia deze bijdrage aanzienlijk zal stijgen (meer dan een vertienvoudiging) worden voorlopig geen effecten op wereldschaal verwacht.

6. MOGELIJKHEDEN EN KOSTEN VAN EMISSIEBEPERKING

6.1. ZUIVERINGSTECHNIEKEN

6.1.1. Luchtzuivering

Fluoriden worden geëmitteerd als gasvormige componenten dan wel in of aan vaste deeltjes. In de meeste gevallen is het een combinatie van beiden en moet bestrijding op beiden worden gericht. Er is een aantal technieken, waarmee dit kan worden gerealiseerd. Daarbij kan onderscheid worden gemaakt tussen natte en droge technieken. Natte technieken resulteren in een afvalwaterstroom en droge technieken in afval, waarbij in enkele gevallen hergebruik mogelijk is.

Gasvormige fluoriden laten zich goed via een natte wasser uit de lucht verwijderen. Rendementen van 99% zijn haalbaar en worden dikwijls gerealiseerd. In de praktijk wordt het waswater in grote mate gerecirculeerd om het afvalwaterdebiet te beperken, maar hierdoor wordt de drijvende kracht van lucht naar water geringer. Deze drijvende kracht kan eventueel worden vergroot door waswater met een hoge pH te gebruiken. Ook vaste deeltjes met fluoriden kunnen in een natte wasser met tamelijk hoge rendementen worden verwijderd. Het rendement is echter sterk afhankelijk van de uitvoeringsvorm en ligt in sommige gevallen dan ook veel lager.

Droge systemen zijn gebaseerd op een combinatie van adsorptie en afscheiding van deeltjes. Ook deze worden op diverse plaatsen in Nederland of het buitenland toegepast. Combinaties zijn adsorptie aan aluinaarde gevolgd door doekfilters (primaire aluminiumindustrie), kalkinjectie gevolgd door doekfilters (secundaire aluminiumindustrie) of door elektrofilters (kolen centrales). Ook een filterbed met calciumcarbonaat wordt als mogelijkheid genoemd. In het algemeen worden zeer hoge rendementen bereikt, hoger dan met wassers.

6.1.2. Afvalwaterzuivering

Zoals hiervoor al is aangegeven, leidt de behandeling van uitgaande lucht in natte systemen tot een afvalwaterstroom. Indien de vracht of concentratie F in dit afvalwater een probleem veroorzaakt, zou in de eerste plaats kunnen worden overwogen op een droge luchtreiniging over te gaan. Er

resteert dan weliswaar toch een afvalstroom, maar dit afval ontstaat ook bij de afvalwaterzuivering en dan als een slib.

Vaste deeltjes kunnen uit het afvalwater worden verwijderd door middel van sedimentatie. Dit wordt in de praktijk toegepast, met name wanneer de mogelijkheid van terugwinning van de afgescheiden stof zich voordoet. Indien voornamelijk F-ionen in oplossing aanwezig zijn, wordt door toevoeging van een calciumverbinding omzetting tot onoplosbare deeltjes bewerkstelligd.

6.1.3. Afvalverwerking

Vaste stoffen, die uit de processen komen en niet kunnen worden hergebruikt, worden veelal gestort. In enkele gevallen (ovenpuin bij aluminium-industrie) worden de goed oplosbare verbindingen eerst verwijderd. Dit gebeurt slechts, wanneer lozing van het water minder problematisch wordt geacht (bv. op zee) dan storten van onbehandeld afval.

6.2. EMISSIEBEPERKING IN DE PRAKTIJK

6.2.1. Fosfaatertsverwerking

De emissie naar de lucht bij de fosforzuurproduktie vindt grotendeels plaats als restemissie van gaswassers. De emissie is sinds 1981 aanzienlijk verminderd ten gevolge van verbetering van de gaswasinstallaties en de procesbeheersing (Tebodin, 1987). Door verdergaande maatregelen wordt nog een vermindering voorzien van 1 ton per jaar voor een investering van f 1,5 miljoen.

De emissies naar water bij de fosforzuurproduktie zijn voor het grootste deel afkomstig van afvalgips (CaF_2), van procescondensaat en van waswater van de gaswasinstallaties.

Het fluoride in het procescondensaat wordt teruggewonnen in de vorm van een kiezelfluorwaterstof (H_2SiF_6) oplossing. De nog optredende restemissie is hierdoor gering. Bij één fabriek wordt een deel van het geproduceerde fosforzuur gede fluorideerd om het geschikt te maken voor veevoederfosfaat. Bij de defluoridering wordt eveneens kiezelfluorwaterstofzuur geproduceerd. Momenteel wordt het kiezelfluorwaterstofzuur meestal als restprodukt verkocht, maar indien dit niet mogelijk is wordt het geloosd. Er zijn plannen

om het kiezelfluorwaterstofzuur in een nieuwe fabriek tot silica te verwerken. De emissie naar water zal dan maximaal met ca. 2.400 ton F per jaar afnemen. De totale investeringskosten worden geschat op f. 3 tot 5 miljoen (Berenschot, 1987), maar het betreft een zaak waarover niet alleen het emitterende bedrijf beslist.

Het afvalgips vormt vooral een groot probleem vanwege het als verontreiniging aanwezige cadmium. Er is reeds veel onderzoek gedaan naar toepassingsmogelijkheden van afvalgips ter vervanging van natuurgips. Vooralsnog moet dit echter als weinig kansrijk worden bestempeld (Ros, 1987).

Fluoride, dat ten gevolge van kunstmestproductie wordt geëmitteerd naar water, is hoofdzakelijk afkomstig van waswater van de gaswasinstallaties. Evenals bij de emissies bij de fosforzuurproductie geldt dat binding met calciumionen tot CaF_2 zal optreden, mits de concentratie fluorionen niet te hoog is. Niet nagegaan is in hoeverre de wateremissie kan worden verminderd door optimalisatie van de gaswassers (bv. gebruik loog in plaats van water).

Een vermindering van de emissie naar de bodem via fosfaatkunstmest is in principe mogelijk door het toepassen van een defluorideringsstap bij de omzetting van fosforzuur, zoals gebeurt bij de voederfosfaatproductie. Aangezien het F-gehalte in kunstmest in de praktijk nog niet als probleem is gezien, is dit niet overwogen.

Bij de productie van polyfosfaten zijn de belangrijkste puntbronnen aangepakt door installatie van gaswassers, voor de belangrijkste puntbronnen zelfs twee in serie. Metingen voor 1987 komen voor deze bronnen uit op ca. 22 ton F per jaar. Verdergaande emissiebeperking zou misschien bereikt kunnen worden door het inzetten van (droge) systemen met een hoger rendement, waardoor tevens de lozing zou kunnen worden beperkt. Op dit moment lijkt het echter belangrijker een beter inzicht te krijgen in de emissies vanuit de slak-aftap. Hiertoe worden momenteel metingen verricht.

6.2.2. Verwerking van mineralen

- Grofkeramische industrie

In principe zijn er twee methoden om de fluoremissies vanuit de grofkeramische industrie te bestrijden: procesgeïntegreerde maatregelen en rookgasreiniging. In Nederland is met geen van beide maatregelen ervaring opgedaan. In West-Duitsland is echter wel veel bekend ten aanzien van mogelijke emissiebeperking (Haskoning, 1987). In het navolgende wordt

gebruik gemaakt van informatie, gebaseerd op Westduitse gegevens, waarbij overigens rekening moet worden gehouden met verschillen tussen de Nederlandse en Duitse grofkeramische industrie.

Procesgeïntegreerde maatregelen

Kalktoevoeging aan de klei zou de fluoruitworp kunnen verminderen door de vorming van (stabiel) CaF_2 . De Nederlandse klei bevat van nature meer kalk dan de Duitse, zodat de fluoremissie van de Duitse steenfabrieken gemiddeld hoger is (ca. 345 mg F per kg klei). Het is dan ook onduidelijk, in welke mate de emissies in Nederland op deze wijze zouden worden gereduceerd. Probleem bij toevoeging van extra kalk is wellicht de mogelijke kleurverandering (rood naar geel); de kleur wordt immers bepaald door de verhouding van het gehalte Fe_2O_3 en CaO .

Verlaging van de luchtafvoer (hoeveelheid lucht per kg produkt) vermindert de fluoremissie. Een bepaalde minimale luchtvermaat is echter vereist om de warmteoverdracht naar de klei te bevorderen. Er is niet geïnventariseerd, in hoeverre maatregelen van dit type in Nederland tot verdere emissiebeperking leiden.

Direct gebruik van rookgassen als drooglucht zal de fluoremissie beperken, indien voldoende kalk in de klei aanwezig is.

In het algemeen zijn bovengenoemde procesgeïntegreerde maatregelen niet voldoende onderzocht om voor Nederlandse situaties direct toepasbaar te zijn.

Rookgasreiniging

In het algemeen zijn de volgende technieken toepasbaar:

-Natte systemen:

- * sproeitoren

-Droge systemen:

- * inspuiting CaO of Ca(OH)_2 , afvangst met doekfilter

- * gepakt bed van CaCO_3 -korrels

In West-Duitsland is met alle systemen ervaring opgedaan. Hierbij traden corrosieproblemen op ten gevolge van onderschrijding van het zure dauwpunt. Mogelijk is dit te voorkomen door verhoging van de afgastemperatuur. De kosten kunnen goed worden geschat (Haskoning, 1987). In tabel 6.1. zijn de jaarlijkse kosten weergegeven en de kosten per ton produkt en per kg afgevangen fluoride. Hierbij zijn de volgende uitgangspunten gehanteerd:

Fluorconcentratie ($\text{mg F} \cdot \text{m}_0^{-3}$):

* na reinigen	:	5
Stof(mg F.m ⁻³):		
* voor reinigen	:	150
* na reinigen	:	50
Stortingskosten chemisch afval	:	f 250,- per ton
Afschrijvingsperiode	:	10 jaar
Rente	:	5%
Jaarlijkse afschrijving + rente	:	13%

De eventuele kosten voor de behandeling van waswater in geval van een sproeitoren (zeker niet te verwaarlozen) zijn verder buiten beschouwing gelaten. Een evaluatie van systemen in West-Duitsland laat zien, dat de investeringen aldaar iets hoger zijn uitgevallen dan hier is aangenomen (TNO, 1987), maar dit blijft binnen de hiervoor gebruikelijk geldende onnauwkeurigheidsmarges.

Tabel 6.1. Jaarlijkse kosten van rookgasreiniging bij de grofkeramische industrie

Kosten	Situatie 1			Situatie 2			Situatie 3		
	Nat	Dr(a)	Dr(b)	Nat	Dr(a)	Dr(b)	Nat	Dr(a)	Dr(b)
Jaarlijks (tot.) (kf.)	84	45	63	113	61	89	171	87	145
f./1000 Wf	11,0	6,0	8,4	7,5	4,1	5,9	3,8	2,0	3,2
f./ton produkt	6,5	3,5	5,0	4,4	2,4	3,5	2,2	1,2	1,9
f./kg verwijderd F	20	11	15	21	12	17	190	90	165

situatie 1: klein bedrijf, hoge emissie: 5000 m³ per uur, 100 mg F.m⁻³
 situatie 2: gemiddeld bedrijf en emissie: 10000 m³ per uur, 65 mg F.m⁻³
 situatie 3: groot bedrijf, lage emissie: 30000 m³ per uur, 15 mg F.m⁻³
 Nat : sproeitoren (zonder waswaterbehandeling)
 Droog (a) : kolom gepakt met CaCO₃-korrels
 Droog (b) : adsorptie en afvangst met doekfilters

De jaarlijkse kosten variëren afhankelijk van de gebruikte techniek en de grootte van het bedrijf van ca. f. 1,20-6,90 per ton produkt. De totale jaarlijkse kosten liggen naar schatting in de orde van f. 10 miljoen in geval van toepassing in alle bedrijven. De emissie naar de lucht zal hiermee met ca. 95% worden gereduceerd van 600 tot 30 ton F per jaar.

- Fijnkeramische industrie

Volgens gegevens van de emissieregistratie worden bij geen van de ca. 30 fijnkeramische bedrijven emissiebeperkende maatregelen toegepast. Indien wordt aangenomen dat de concentraties aan fluoride vergelijkbaar zijn met die optredend bij de grofkeramische industrie en indien dezelfde emissiebeperkende technieken zouden worden toegepast, zijn de jaarlijkse kosten als volgt te schatten. Per kg afgevangen fluoride zijn de jaarlijkse kosten van rookgasreiniging f. 7-25. Bij de fijnkeramische industrie betekent dit totale jaarlijkse kosten van ca. f. 500.000 en een vermindering van de emissie van 30 tot 2 ton F per jaar.

- Glasindustrie

Bij de grootste glasvezelproducent dient volgens de vergunningseisen een verdere emissiebeperking met ca. 30 ton F per jaar te worden gerealiseerd in de komende jaren. Het bedrijf tracht dit in eerste instantie te bereiken door procesgeïntegreerde maatregelen, zoals er in het recente verleden al diverse zijn gerealiseerd. Mocht dit toch niet tot de hiervoor genoemde vermindering leiden, dan is inmiddels voorgenomen een gaswasinstallatie te plaatsen, met loog als wasvloeistof, bij tenminste één oven. Het spuiwater wordt via een rioleringsysteem naar zee afgevoerd. Er zijn nu drie ovens in bedrijf. De investeringskosten worden per installatie (per oven) geschat op f. 4,5 miljoen, de jaarlijkse kosten op zo'n f. 2,5 miljoen. Toepassing van gaswassing op alle ovens leidt naar verwachting tot een restemissie naar lucht via de schoorsteen van zo'n 4 ton F per jaar. Indien lozing van F ongewenst wordt geacht, moet voor droge systemen worden gekozen.

De emissie van 18 ton F per jaar bij de glasfabrieken kan grotendeels worden geëlimineerd door fluorvrije/arme glasscherven en kalumiet te gebruiken. Door de glasindustrie vindt thans overleg met de leveranciers van kalumiet plaats om het F-gehalte in deze stof te verlagen.

6.2.3. Metaalindustrie

- Aluminiumfabricage

Bij de twee aluminiumproducenten in Nederland wordt de fluor-emissie momenteel bestreden volgens wat men zou kunnen beschouwen als de laatste stand der techniek, geldend bij het toegepaste type oven (zij-bediend). Zo

mogen dergelijke bedrijven volgens de TA-Luft niet meer dan 0,7 kg gasvormige, anorganische fluorideverbindingen (aangegeven als HF) per ton Al uitstoten. De Nederlandse bedrijven voldoen aan deze emissie-eis.

Verdergaande maatregelen kunnen gericht worden op drie aspecten, te weten:

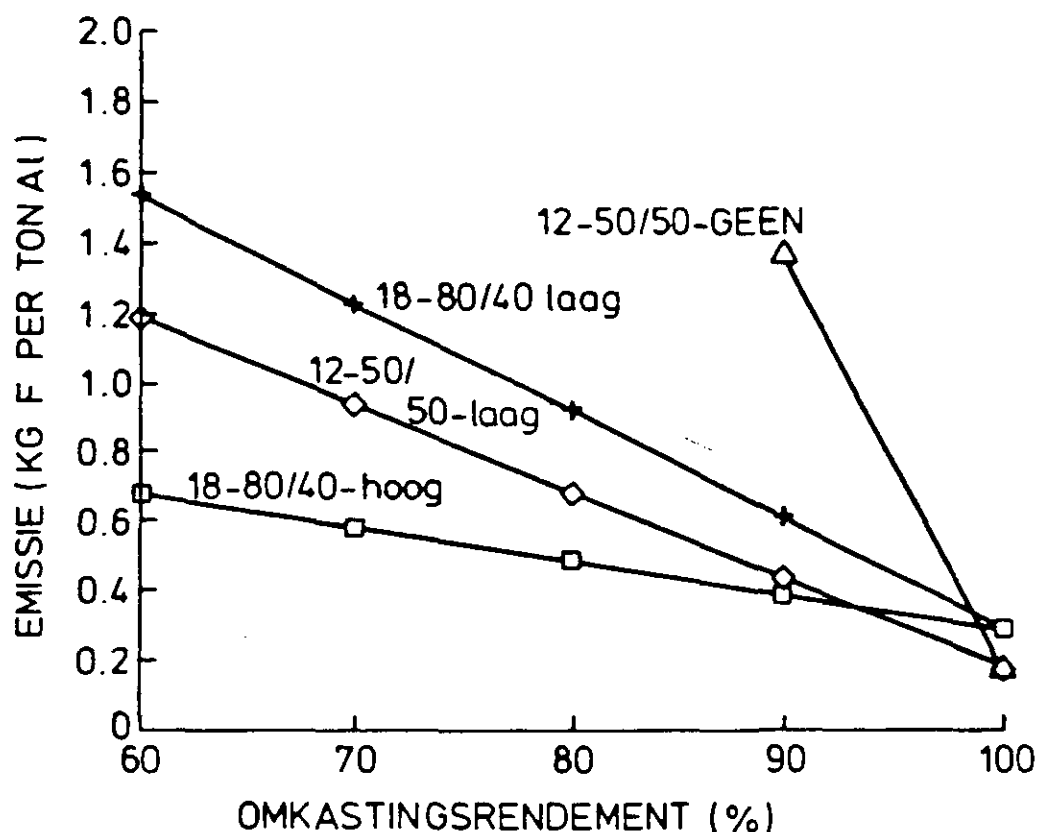
- een beperking van de hoeveelheid F, die uit de vloeistof verdamppt en die afhankelijk is van de mate waarin het vloeistofoppervlak wordt gebroken;
- het bereiken van een groter omkastingsrendement;
- en het toepassen van gasreinigingsinstallaties met een hoger rendement.

Wat de eerste twee aspecten betreft geven de verschillen tussen de Nederlandse bedrijven al een indicatie dat verdere vermindering bij in ieder geval één van de bedrijven technisch gezien haalbaar moet worden geacht. Echter, de realisatie daarvan is waarschijnlijk slechts mogelijk door de bouw van een nieuwe fabriek. Een kostenbeschouwing is niet uitgewerkt. Bij het betreffende bedrijf is deze mogelijkheid om diverse redenen in beschouwing. In zo'n nieuwe situatie kan ook worden uitgegaan van middenbediende in plaats van zijbediende ovens, waarbij een hoger omkastingsrendement mogelijk is; genoemd worden cijfers van 95 en zelfs 93 tot 99% (OECD, 1977).

Een kwantitatieve voorspelling van de emissie in zo'n nieuwe situatie is moeilijk te geven. In figuur 6.1. is weergegeven, hoe de emissiefactor in relatie moet worden gezien met het omkastingsrendement, de zuivering van de uit de hallen afgezogen lucht alsmede de hoeveelheid F en de verhouding gasvormig/vast daarbij van hetgeen in de ovens 'vervluchtigt'. Uit deze figuur is ook af te lezen dat bij hoge omkastingsrendementen wellicht gaswassers voor de afzuiging van de hal niet nodig zijn.

Uitgaande van de veronderstelling van een verdamping met een emissiefactor van 12 kg F per ton Al en een omkastingsrendement van 90% zou de emissie ruim 100 ton per jaar lager zijn dan in de huidige situatie, waarbij dezelfde gasreinigingssystemen zijn verondersteld. Deze waarde is slechts theoretisch en derhalve indicatief bedoeld.

Voor beide bedrijven kan de behandeling van de lucht, die uit de hallen wordt afgezogen, worden uitgevoerd met systemen, die een hoger rendement hebben dan de sproeisystemen in de huidige situatie. Met name een hoger rendement op aan deeltjes gebonden fluoride is haalbaar. Voor toepassing van andere natte systemen zoals voor een gepakt bed (cross flow) worden rendementen gegeven van gemiddeld 84% voor deeltjes en 99% voor gasvormige componenten (OECD, 1977). In de Nederlandse situatie zou het realiseren van



Figuur 6.1. Theoretische beschouwing van de emissiefactor bij de primaire aluminiumproduktie (ovens en hallen) afhankelijk van het omkastingsrendement bij de volgende situaties:

Vervluchtiging in de oven (kg F/ton Al)	verhouding gasvormig/vast	Toepassing/rendement (%)	
		gaswassers halafzuiging gasvormig	vast
18	60/40	95	60 (laag)
18	60/40	99	84 (hoog)
12	50/50	95	60 (laag)
12	50/50	0	0 (geen)

Rendement doekfilters ovenafzuiging 98% voor gasvormig F en 99% voor deeltjes

dergelijke rendementen met een verbeterd wassysteem leiden tot een emissie-vermindering met in totaal ca. 120 ton F per jaar. De kosten worden ruwweg twee tot drie keer zo hoog geschat als voor de sproeisystemen, oftewel investeringen van f. 70-100 miljoen en jaarlijkse kosten rond de f. 20 miljoen.

Bij de bereiding van koolstofanodes vindt momenteel bij één bedrijf reiniging van de afgassen plaats met een sproeitoren. Bij een ander bedrijf,

- . ontsluiting van fosfaatertsen en de verwerking van de produkten
- . verhitting van fluorhoudende mineralen (klei)
- . metaalindustrie
- . energiewinning: het stoken van kolen
- . gebruik van fluorhoudende produkten en afvalstoffenverwerking.

Tabel 2.14. Buitenlandse emissies naar de lucht (peilperiode 1983-1986)

Emissiebron	Emissiefactor		Emissie (ton F per jaar)		
	(kg F/10 ³ ton)	Traject Represen- tatief	België	West-Duitsland	Groot-Brittannië
Aluminiumproduktie 700-3000	2000		580	2.280	740
Grofkeramische ind. -	200*		260	462**	4.160
Ruwstaalproduktie 200- 400	200		2.400	8.100	3.140
Kunstmestproduktie 70- 400	200		100	100	70
Kolenstook -	63*		920	7.520	5.480
Afvalverbranding -	20*		?	160	680
Totaal (globaal)			4.000	23.000	14.000

* Gebaseerd op informatie in par. 2.2.1.

** De invloed van rookgasreiniging is onbekend en daarom buiten beschouwing gelaten. De feitelijke emissie zal dus lager zijn dan 462 ton F per jaar

2.3.2. Grensoverschrijdende vrachten

De in- en uitvoer in Nederland van fluorverbindingen via de lucht kan slechts aan de hand van modelberekeningen worden geschat (zie hoofdstuk 3). De invoer wordt geschat op 5500 ton per jaar, de uitvoer op ca. 5000 ton per jaar.

De belangrijkste invoer met water vindt plaats via de Rijn en de Maas. De invloed van de Westerschelde op de kwaliteit van het zoete oppervlaktewater in Nederland wordt gering geacht. De beschikbare gegevens staan in tabel 2.15.

Tabel 2.15. Invoer via oppervlaktewater in 1985 (Rijkwaterstaat, 1985)

Rivier	Invoer (ton F/jaar)
Rijn	13.250
Maas	4.020
Totaal	ca. 17.300

Uitvoer via het oppervlaktewater vindt plaats via het Noordzeekanaal, IJsselmeer, Nieuwe Waterweg, Haringvliet en het Kanaal van Gent naar Terneuzen. De uitvoer van fluoride ten gevolge van aanvoer via de grote rivieren en de F-emissies in het oppervlaktewater zijn echter niet exact vast te stellen. Door de longitudinale dispersie door het getij vindt namelijk over grote afstanden vermenging van zeewater en rivierwater plaats. De concentratie in het zeewater is ca. $1,3 \text{ mg.l}^{-1}$; de concentratie in de Rijn bij Lobith is ca. $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ (zie hoofdstuk 4). Bovendien vindt vlak bij de uitmonding van de Nieuwe Waterweg, in het gebied van de getijdebeweging, een grote emissie plaats bij de fosforzuurproduktie. Deze emissie is echter niet terug te vinden als concentratieverhoging op meetplaatsen stroomafwaarts. Mede op grond van visuele waarnemingen wordt aangenomen dat een groot deel van de emissie aan fluoriden zeer snel bezinkt (zie hoofdstuk 3).

Daarnaast worden fluorhoudende afvalstoffen voor een deel (zie ook 2.2.7.) uitgevoerd. In tabel 2.16. is hiervan een schatting gegeven.

Tabel 2.16. Geschatte uitvoer van vaste fluorhoudende afvalstoffen

Industrie	Produkt		F (%)	Uitvoer (ton)
	Soort	Hoeveelheid (ton)		
Fosfaatertsverw.	fosforslak	100.000	5	5000
Aluminium	ovenpuin	3000-4000	10-20	325-650
	afvalstof	500-1500	15	75-225

2.4. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

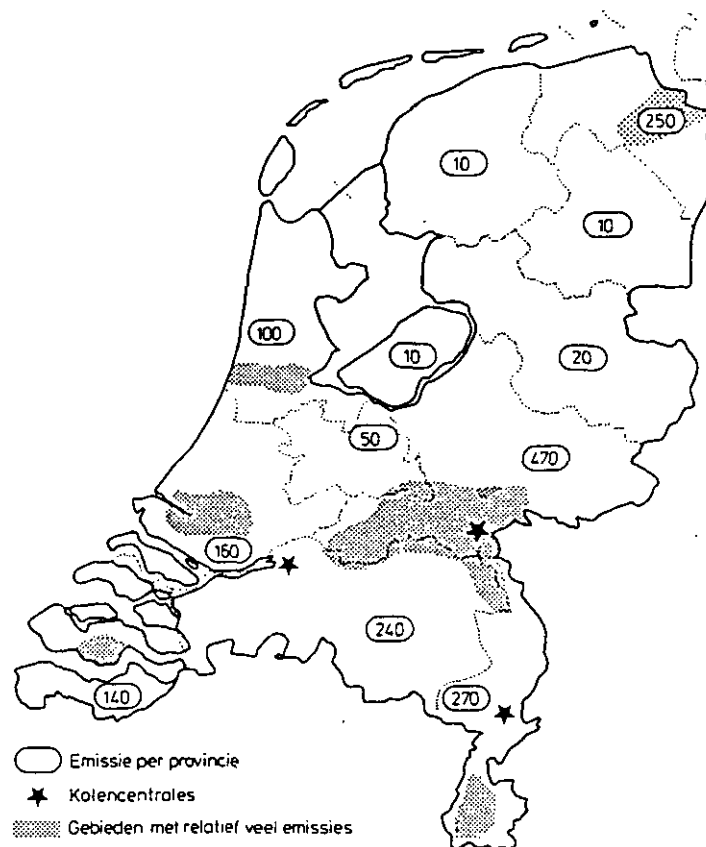
In tabel 2.17. zijn alle emissiegegevens van fluoriden in Nederland samengevat. Stromen met onbekende hoeveelheden (baggerspecie, zuiveringsslib) zijn niet opgenomen.

Tabel 2.17. Overzicht van fluoride emissies (ton F per jaar) in Nederland naar de diverse milieucompartimenten (1985)

Emissie-oorzaak/bron	Bodem	Water	Lucht	Afval
Fosfaatertsen				
- industrieel		41.250	120	17.400
- toepassing fosforslak		ca.80		
- kunstmestgebruik	1.800			
- gebruik voederfosfaat	20			
Verwerking mineralen				
- grofkeramische industrie			600	
- fijnkeramische industrie			35	
- glasindustrie (totaal)		16	86	
Metaalindustrie				
- primaire aluminiumproduktie		920	298	2.000
- secundaire aluminiumproduktie			1	6.000
- basismetaal ijzer en staal		462	65	?
Overige industrie		430	10	?
Energiewinning (kolen)			405	1.600
Lassen			50	
Tandheelkundige toepassing		0,05		
Verwerking huishoudelijk afval	1	1	50	78

Figuur 2.3. geeft een indruk van de geografische verdeling van de emissies naar de lucht in Nederland. De meeste emissies naar lucht vinden plaats op een hoogte van enkele tientallen meters. Slechts een beperkte fractie van de industriële emissies van fluoriden wordt via schoorstenen van meer dan 60 m uitgeworpen. Anders ligt het bij de kolencentrales (aangegeven in fig. 2.2.) en de afvalverbranding.

In totaal wordt ruim 1700 ton F in de lucht geëmitteerd. Er komt veel meer in het water terecht, hoewel daarbij kan worden opgemerkt, dat dit tot minder problemen aanleiding geeft dan de luchtemissies. Vrijwel de gehele vracht wordt op brak of zout water geloosd of komt daarin door uitloging terecht.



Figuur 2.3. Overzicht van de geografische verdeling van de Nederlandse F-emissies naar de lucht voor 1985 (F in ton)

3. OMZETTING, SPECIATIE EN VERSPREIDING

3.1. GEDRAG IN BODEM

3.1.1. Speciatie

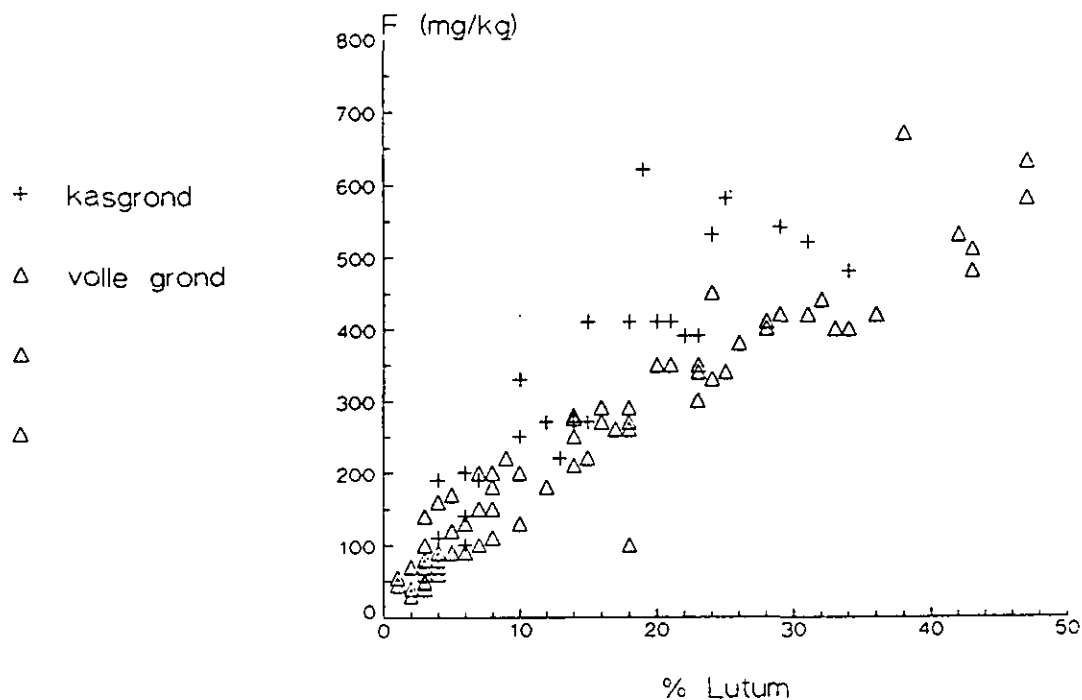
Fluor komt in grond vooral in gebonden vorm voor. Voor zover in oplossing, is beneden pH 6 fluor voornamelijk aanwezig in gecomplexeerde vorm. De belangrijkste complexen zijn AlF-complexen (AlF_2^+ , AlF_3^0 en AlF_4^-) en FeF-complexen (FeF_2^+ en FeF_3^0) (Elrashidi en Lindsay, 1986, a en b). Boven pH 6 komt fluor het meest voor als fluoride-ion. Een direct gevolg van de sterke complexeringseigenschappen van fluoride is ondermeer dat bij toename van de F-concentratie in een bodemoplossing of grondwater tegelijkertijd een toename van de Al- en Fe-concentratie valt waar te nemen (Peek en Volk, 1986). Tevens is een positieve correlatie tussen het fluoride-gehalte en het organisch koolstof gehalte in de bodemoplossing geconstateerd, hetgeen een aanwijzing zou kunnen zijn dat fluoride ook met organisch koolstof complexen vormt.

3.1.2. Retentie

Fluoriden kunnen door verschillende processen door bodemmateriaal worden gebonden:

- Adsorptie (anionenuitwisseling)

Barrow en Ellis (1986) vinden bij pH 5,5 een maximale adsorptie van fluoride; beneden pH 5,5 is de adsorptie lager ten gevolge van vorming van AlF-complexen en boven pH 5,5 is deze lager in verband met een lagere electrostatische potentiaal van de geladen klei-oppervlakken. Omuetti en Jones (1977) onderzochten de adsorptie-capaciteit van verschillende grondsoorten en vonden een duidelijke correlatie met het gehalte amorf aluminiumoxiden van de grond en een correlatie met de pH en het lutum-gehalte (zie ook figuur 3.1.). De adsorptiecapaciteit bleek niet gecorreleerd te zijn met het organisch stof gehalte.



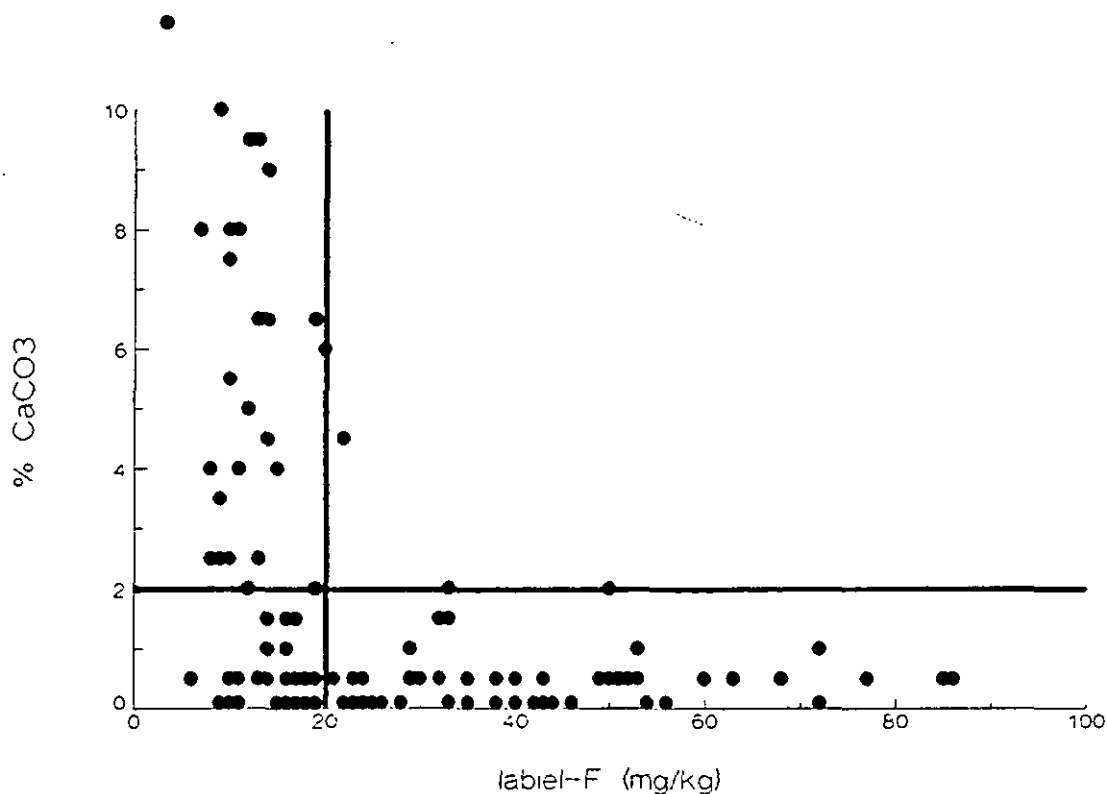
Figuur 3.1. Verband tussen de gehalten in grond aan totaal-fluor (mg.kg^{-1}) en % lutum (Roorda van Eysinga, 1974): $[F] = 48 + 12,3 \% \text{ lutum}$

Bij hogere concentraties verdringt het F-ion ook OH-ionen van de kleimineralen (Huang en Johnson, 1965). Dit type adsorptie is het sterkst bij pH-waarden van 3 en 4 en neemt sterk af boven pH 6,5 (Slavek et al., 1984). Hierbij verdringt het F-ion de OH-ionen van amorphe slecht geordende materialen zoals Al-oxiden (Perrott et al., 1976). De adsorptie van fluor in de bodem kan worden beschreven met een Freundlich isotherm tot 20 mg F.l^{-1} in zure gronden (Chabra et al., 1980; Omuetti en Jones, 1977) en tot 10 mg F.l^{-1} in basische gronden (Bower en Hatcher, 1967). Bij hogere concentraties is een beschrijving van het gedrag van fluor in de bodem met een Freundlich (of Langmuir) isotherm niet meer mogelijk in verband met precipitatie.

- Precipitatie

In aanwezigheid van voldoende Ca^{2+} -ionen precipiteert vloeispaat (CaF_2). Het oplosbaarheidsprodukt bedraagt $3,4 \times 10^{-11}$ bij 18°C (Roorda van Eysinga, 1974). Deze reactie is afhankelijk van de pH. Tracy et al. (1984) leidde

water met fluoride (7 mg.l^{-1}) over een lemige grond en constateerde dat na verzadiging van het adsorptie-complex precipitatie van vloeispaat optrad. Als gevolg van dit neerslag zijn de gehalten aan labiel-F in kalkrijke gronden laag (zie fig. 3.2.).



Figuur 3.2. Verband tussen de gehalten in de grond aan labiel-fluoride (mg.kg^{-1}) en % koolzure kalk (Roorda van Eysinga, 1974)

3.1.3. Uitspoeling

Gedragstudies zijn relatief schaars. McIntire et al. (1955) deden enkele lysimeter experimenten en constateerden dat fluoride zeer immobiel is in de bodem. Hoewel deze immobiliteit een gevolg is van adsorptie en precipitatie, blijkt dat de uitspoeling onder klei-arme grond uit de duinen ook laag is; 5% uitspoeling bij F-concentraties tot 80 mg.dm^{-3} (Murray, 1983). De opname van fluoride vond daarbij voornamelijk plaats in de B-horizont. Polomski et al. (1982a) rapporteerden dat tegelijk met uitspoeling van fluoride uitspoeling van aluminium, ijzer en organisch stof plaatsvindt.

3.1.4. Accumulatie

In Nederland is geen onderzoek uitgevoerd naar accumulatie van fluoride in de bovengrond. Uit buitenlandse literatuur is een aantal onderzoeken bekend. Polomsky et al. (1982) vonden op 0,5-1,0 km afstand van een aluminium smelterij F-concentraties in de bovengrond van 2000-3000 mg.kg⁻¹, waarvan een relatief groot deel water-oplosbaar was. Dit duidt erop dat een groot deel van het geaccumuleerde fluoride aanwezig was als CaF₂. Uit de experimenten van Tracy et al. (1984; zie 3.1.2.) bleek dat na overschrijding van de adsorptie-capaciteit vorming van CaF₂ optrad. Uit het oplosbaarheidsprodukt van CaF₂ valt te berekenen dat beneden 5-10 mgF.l⁻¹ geen neerslagvorming optreedt en dat fluoride in die gevallen voornamelijk door adsorptie aan kleimineralen of Al- en Fe-oxiden in de bodem achterblijft. Bij deze F-concentraties zal geen verdere concentratietoename in de bovengrond optreden als er evenwicht heerst tussen de F-concentraties in oplossing en de grond. Op den duur kan in dat geval verhoogde uitspoeling van fluoride een probleem vormen.

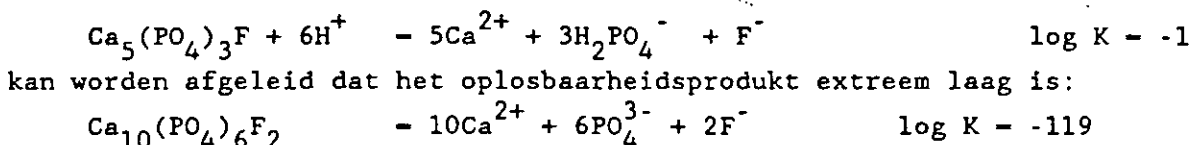
3.2. GEDRAG IN WATER

3.2.1. Zeewater

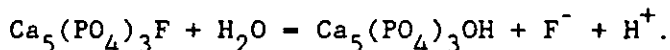
Fluoride behoort tot de macrocomponenten van zeewater en heeft een verblijftijd van 1.000.000 jaar. De volgende verdeling van het totaal opgelost fluoride kan worden berekend: [F⁻]=4,1x10⁻⁵ mol.l⁻¹ (51%), [MgF⁺]=3,7x10⁻⁵ mol.l⁻¹ (47%), [CaF⁺]=1,6x10⁻⁶ mol.l⁻¹ (2%), [HF]=3x10⁻¹⁰ mol.l⁻¹ en [HF²⁻]=7,2x10⁻¹⁴ mol.l⁻¹ (Stumm en Morgan, 1981). Aangenomen wordt dat er evenwicht bestaat tussen aanvoer via rivieren en afvoer van fluoride uit zeewater in de vorm van onoplosbare verbindingen (Stumm en Morgan, 1981). Het is niet duidelijk of, zoals dikwijls wordt verondersteld, aerosolen een belangrijke rol spelen in de geochemische cyclus van fluoride. Gebaseerd op meetgegevens en een globale schatting van de massabalans stellen Barnard en Nordstrom (1982a) dat fluoride niet als een cyclisch zeezout moet worden gezien. Berekeningen geven aan dat ca. 10 ton fluoride per jaar ten gevolge van zee-aerosol in het Nederlands milieu terecht komt. Dit is minder dan 1% van de hoeveelheid fluoride die in Nederland ten gevolge van het menselijk handelen in de atmosfeer komt.

3.2.2. Zoetwater

Hoewel talloze complexen van fluoride bestaan, komt opgelost F in oppervlaktewater met pH > 5 hoofdzakelijk voor in de vorm van F⁻. Dit volgt uit stabiliteitsdiagrammen verkregen uit thermodynamische gegevens (Elrashid en Lindsay, 1986). Tevens blijkt uit deze beschouwingen dat fluorapatiet (Ca₅(PO₄)₃F of Ca₁₀(PO₄)₆F₂) een buitengewoon slecht oplosbaar mineraal is. Uit de volgende evenwichtsreactie:



Golterman (1971) rapporteerde een oplosbaarheidsproduct van 10^{-107} . Omdat de calciumconcentratie in de Rijn ca. $3 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ bedraagt en omdat $[\text{PO}_4^{3-}] = 10^{-5} \times \text{PO}_4\text{-P}$ bij pH 7,6 betekent dit dat bij een fosfaatgehalte van $0,3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ PO}_4\text{-P}$ ($\approx 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) de concentratie F⁻ lager moet zijn dan $2,5 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Bij deze concentraties van calcium en fosfaat zou F⁻ dus nagenoeg ontbreken in oppervlaktewater. Elrashidi en Lindsay (1986) stellen dat in water met pH > 5,6 het fluor-/hydroxy-apatietsysteem domineert:



Met $\log K = -15,14$ levert dit een concentratie van vrij fluoride van:

$\log [\text{F}^-] = -15,14 + \text{pH}$, ofwel een concentratie lager dan $0,2 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ bij pH

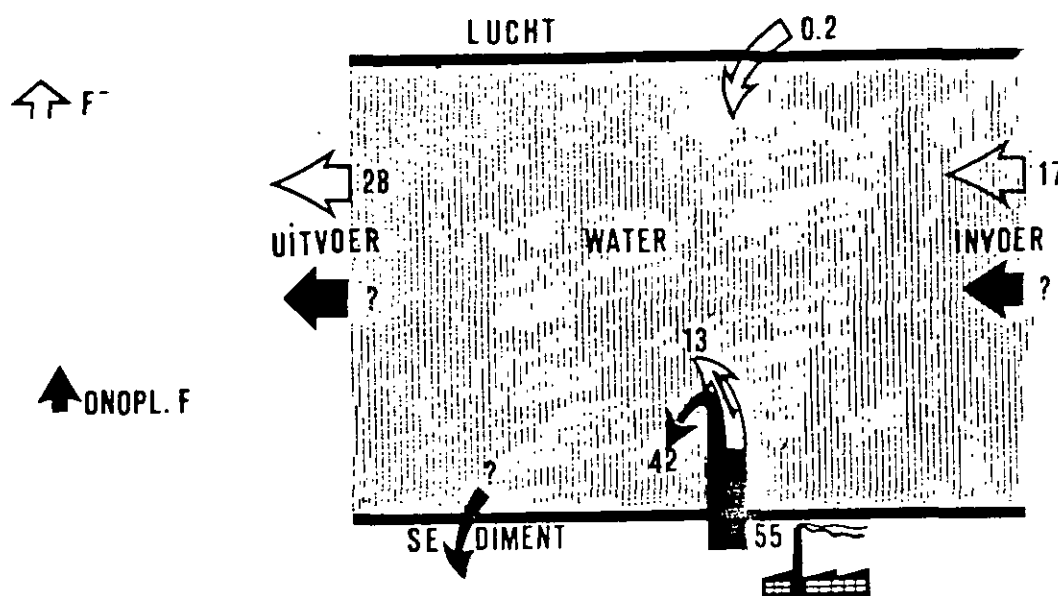
7. Het is echter onwaarschijnlijk dat het F/OH-apatietsysteem in deze extreme mate het gehalte aan ionogeen fluoride in het oppervlaktewater bepaalt. Van Eck (1982) heeft aangetoond dat indien het eveneens zeer slecht oplosbare hydroxy-apatiet ($\log K = -114$) de concentratie van vrij orthofosfaat zou beheersen, deze 100-1000 lager zou zijn dan doorgaans gemeten wordt in Rijnwater. Verondersteld wordt dat kinetische barrières de vorming van het hydroxy-apatiet verhinderen (Ferguson en McCarthy, 1971). Zeer waarschijnlijk is dit ook het geval met fluorapatiet. Immers de concentratie van labiel-F, de som van [F⁻] en (minder belangrijk bij pH > 5,5) de complexen van F, zoals gemeten door Rijkswaterstaat (1976-1986), blijkt voor Nederlands oppervlaktewater $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ of meer te zijn (zie par. 4.2.2.), dus eveneens drie orden van grootte hoger dan thermodynamisch berekend.

3.2.3. Onderwaterbodem

De Gezondheidsraad (1981) noemt voor onderwaterbodems waarden tot 200 mg.kg⁻¹ (marien slib) en tot 450 mg.kg⁻¹ (rivierslib), op droge stof basis (zie ook hfdst. 4). Uit de voorgaande paragraaf kan worden afgeleid dat het onoplosbare fluorapatiet lokaal kan ontstaan en als zodanig op sommige lokaties vooral in het sediment kan ophopen. Dit is eveneens het geval indien fluor in de vorm van fluorapatiet wordt geloosd, zoals dit het geval is bij lozingspunten van fosfaaterts verwerkende bedrijven (zie hfst. 2). Meer inzicht in de verdeling over labiel en onoplosbaar F is echter noodzakelijk om hierover uitsluitsel te geven.

3.2.4. Zuidhollandse en Zeeuwse wateren

De F-balans voor het compartiment zoet water in Nederland klopt niet. De uitvoer via oppervlaktewater wordt geschat op ca. 28.000 ton F per jaar en de invoer op 17.300 ton per jaar (hfdst.2). Dit verschil is niet in overeenstemming met de totale emissie naar water (55.000 ton per jaar). Opgemerkt moet worden dat het grootste deel van deze emissie het resultaat is van ontsluiting van fosfaaterts in het Botlek gebied, waarbij fluor vnl. in de vorm van het onoplosbare fluorapatiet wordt geloosd. Meetgegevens van Rijkswaterstaat zijn dan ook minder geschikt voor in- en uitvoerschattingen, aangezien onopgelost F niet in de berekening wordt betrokken. Zoals in figuur 3.3. schematisch is aangegeven, zou het transport van onoplosbaar fluorapatiet naar zee en naar het sediment een belangrijke rol kunnen spelen. Hoewel de lozingen van fluorhoudende verbindingen in de Zeeuwse wateren in vergelijking tot die in het Botlekgebied van beperkte omvang zijn, leiden zij lokaal tot verhoogde concentraties van labiel fluoride (hfdst.4). Waarschijnlijk is de vorm waarin het fluoride wordt geloosd van groter belang voor de kwaliteit van het ontvangende oppervlaktewater dan de emissie-omvang.



Figuur 3.3. Geschatte emissie naar water en de in- en uitvoer via water van fluoride in Nederland (in kton per jaar)

3.3. GEDRAG IN LUCHT

Fluoriden worden geëmitteerd als gasvormige verbindingen en als vaste stof in aerosolvorm (hfdst.2). Een aantal geëmitteerde verbindingen staan samengevat in tabel 3.1.

Fluor als F_2 zal in de atmosfeer snel in HF worden omgezet, dit geldt ook voor de siliciumfluorides (H_2SiF_6 en SiF_4) die in de atmosfeer worden gehydrolyseerd tot HF en siliciumoxide (SiO_2); SiO_2 -deeltjes kunnen als drager van HF optreden.

Op grond van thermodynamische gegevens kan worden aangenomen dat de goed oplosbare fluoriden in aerosolen worden verdrongen (als HF) door andere gasvormige (zure) componenten als HNO_3 , H_2SO_4 en HCl . Ook voor een stof als ammoniumfluoride (c.q. ammoniumbifluoride) geldt dat bij een gemiddelde concentratie van $5 \mu g \cdot m^{-3}$ ammoniak in de atmosfeer de evenwichtsligging voor meer dan 90% aan de kant van ammoniak en waterstoffluoride ligt. Op wereldschaal kan zodoende 200 kton HF per jaar uit zeezout-aërosol in de atmosfeer terechtkomen; dit is ca. 50% van de totale natuurlijke emissie van HF door vulkanen (Clegg en Brimblecombe, 1988). Voor Nederland beperkt deze bijdrage zich tot maximaal 13 ton per jaar.

Tabel 3.1. Speciatie van fluoride in emissies van industriële bronnen
(Harrison en Perry, 1986)

Industrie	Fluoride	
	gasvormig	deeltjesvormig
Aluminium	HF	Na_3AlF_3 AlF_3 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$
Staal	HF SiF_4	CaF_2
Glas	SiF_4 , HF F_2 , BF_3 H_2SiF_6	CaF_2 , NaF Na_2SiF_6 PbF_2
Fosfaat	HF, SiF_4 F_2	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ CaF_2

Het gasvormig deel van de ruim 1700 ton fluoride die jaarlijks in de Nederlandse atmosfeer worden gebracht, bedraagt ca. 75%. Aannemende dat ca. 70% van de fluoride in de lucht uit het buitenland afkomstig is (zie hfdst. 4) en rekening houdend met de hogere depositiesnelheid van HF, kan worden berekend dat ca. 60% van de fluoriden in de atmosfeer in Nederland als gas aanwezig is. Door het bovengenoemde verdrijvingseffect kan dit percentage in de praktijk iets hoger zijn.

Met name aerosolvormig fluoride kan over zeer grote afstanden worden verspreid onder invloed van wind en turbulentie. De afstanden waarover fluoride wordt verspreid, wordt bepaald door de depositiesnelheid van zowel het gasvormig HF als van de deeltjes. Bij grote deeltjes (diameter > 10 μm) zal deze in hoofdzaak worden bepaald door de (grote) valsnelheid en zal de verspreiding beperkt zijn tot de onmiddellijke omgeving van de bron. Bij kleinere deeltjes zal de valsnelheid minder van betekenis, de depositiesnelheid kleiner en het verspreidingsgebied groter zijn. Twee depositiemechanismen zijn verantwoordelijk voor de verwijdering uit de atmosfeer: droge en natte depositie.

3.3.1. Droge depositie

De flux (de per eenheid van oppervlakte en per eenheid van tijd gedeponeerde massa) is het produkt van de droge-depositiesnelheid (V_g) en de concentratie in de lucht (C). De depositie snelheid is afhankelijk van de atmosferische stabiliteit, het oppervlak en de eigenschappen van de betreffende component:

$$V_g = (R_a + R_d + R_c)^{-1} \quad (1)$$

waarbij:

R_a (in $s.m^{-1}$) de diffusie van het materiaal uit de vrije atmosfeer naar de laminaire oppervlakte laag beschrijft,
 R_d de diffusie door de laminaire laag (0,1-0,01 cm dik) beschrijft,
 R_c een maat is voor de opnamecapaciteit van het oppervlak voor de betreffende component.

Voor grootschalige verspreiding wordt uitgegaan van een gemiddelde ruwheid (oppervlak) en stabiliteit van de atmosfeer. Voor fluoride zijn de volgende depositiesnelheden gebruikt:

gasvormig fluoride	: 2	$cm.s^{-1}$	(PEO, 1986)
fluoride-aërosolen (<7 μm)	: 0,1	$cm.s^{-1}$	(Sehmel, 1980)

De hoge depositiesnelheid voor HF is vooral te verklaren door de goede oplosbaarheid in water, dit resulteert in een lage R_c waarde voor HF (ca. $12 s.m^{-1}$).

Uit metingen (zie hfdst. 4) volgt dat ca. 70% van het oplosbare fluoride gasvormig is. Op grond hiervan is een gemiddelde grootschalige depositiesnelheid voor totaal oplosbaar fluoride van $1,4 cm.s^{-1}$ aangehouden.

Het effect van de droge depositie op de afneming van de hoeveelheid fluoride in de atmosfeer kan worden uitgedrukt in een karakteristieke verblijftijd T . Deze tijd is de verhouding tussen de hoogte van de menglaag (gesteld op 1000 m) en de depositiesnelheid. Uit de aangenomen waarden voor de depositiesnelheden worden verblijftijden van $5 \times 10^4 s = 14$ uur (gas) en $10^6 s = 12$ dagen (aërosol) berekend.

Voor het gebied in de nabijheid van een puntbron kan niet zonder meer met een gemiddelde depositiesnelheid worden gewerkt. Zo zal bij stabiele

atmosferische condities een lage depositiesnelheid gepaard gaan met hoge luchtconcentraties. Door de lage R_c is met name de depositiesnelheid van HF sterk afhankelijk van de atmosferische condities; uit tabel 3.2. valt af te lezen dat een verschil van een factor 7 in depositiesnelheid voor HF kan optreden tegenover minder dan 10% voor deeltjesvormig fluoride. Zo is bij lage puntbronnen de bijdrage van stabiliteitsklasse F aan de jaargemiddelde concentratie groot, bij deze klasse is de depositiesnelheid klein. De over een jaar gemiddelde effectieve depositiesnelheid (som van de deposities gedeeld door de som van de concentraties) zal dan relatief klein zijn, in de orde van $1,2 \text{ cm.s}^{-1}$. Bij hoge bronnen zal de pluim in toenemende mate bij stabiliteitsklasse F de grond niet meer raken. In deze gevallen is de gemiddelde effectieve depositiesnelheid van HF juist hoger, in de orde van $2,5 \text{ cm.s}^{-1}$.

Ook speelt de ruwheid van het terrein en de overgang tussen de verschillende terreinen een belangrijke rol. Zo is bijvoorbeeld volgens Erisman et al. (1987) de depositie van HNO_3 , een met HF vergelijkbare component, langs bosranden ca. 1,8 maal hoger dan boven hei of gras.

Tabel 3.2. Depositiesnelheid bij verschillende atmosferische condities (schoorsteenhoogte 5 m, ruwheidslengte 0,15 m, klimatologie Eindhoven). De stabiliteitsklasse is ingedeeld op grond van het RIVM verspreidings- en depositiemodel (Van Jaarsveld, 1988)

Stab.klasse	Freq. (%)	Vg (HF)	Vg (deeltjes)**	Depositie ($\text{mg.m}^{-2}\text{dag}^{-1}$)*	
				NO v.d. bron	ZW v.d. bron
		(cm/s)			
ABC	10	2,2	0,21	8,7	9,8
D1	25,6	1,0	0,20	12,5	6,7
Dm	29,7	2,4	0,21	20,6	7,4
Dh	19	3,0	0,21	21	7,0
E	3,5	1,2	0,20	14	13
F	12,1	0,4	0,19	16	15

* Effectieve depositiesnelheid voor NO: $1,3 \text{ cm.s}^{-1}$, ZW: $1,0 \text{ cm.s}^{-1}$

** Dichtbij de bron is er een groter aandeel van de grove deeltjes ($> 7,2 \mu\text{m}$), resulterend in een hogere gemiddelde depositiesnelheid

3.3.2. Natte depositie

De natte depositieflux is het produkt van de jaarlijkse regenval (in Nederland 760 mm) en de concentratie in het regenwater. Voor zover bij het

bepalen van deze factoren open (dus tegen droge depositie onbeschermd) regenmeters zijn gebruikt, is getracht d.m.v. een correctie de bijdrage van de droge depositie te elimineren. Voor fluoride is door vergelijkende metingen een gemiddelde correctiefactor van 0,5-0,7 (zie hfdst. 4) vastgesteld. Voor een modelmatige beschrijving kan het natte depositieproces worden onderscheiden in twee hoofdprocessen:

- uitwassen (van pluimen onder de wolk)
- uitregenen (van in wolkenwater opgenomen stoffen)

Het uitwassen is met name op korte afstand van de bron voor goed oplosbare stoffen (HF, aerosolen) van belang. Voor irreversibele oplopende gassen als HF wordt aangenomen dat al het gasvormige HF gedurende de regenbui wordt uitgewassen. Bij fluoride aerosol treedt uitwassing op doordat regendruppels onderweg deeltjes invangen. De uitwascoëfficiënt wordt gegeven door (Janssen en Brink, 1985):

$$Ad = \epsilon \cdot \lambda_0 \cdot R^{1-\beta} [h^{-1}] \quad (2)$$

In het RIVM verspreidings- en depositiemodel (Van Jaarsveld, 1988) wordt voor ϵ (de deeltjes-grootte afhankelijke botsingskans) de waarde zoals gegeven door Slinn (1977) gebruikt. Voor λ_0 en β (parameters voor de druppelgrootte-verdeling) zijn de gegevens van Best (1950) gebruikt. Gemiddeld over alle modelklassen bedraagt de uitwascoëfficiënt voor fluoride aerosol 0,4% per uur.

Het uitregenen is met name van belang op grotere afstand van de bron wanneer de pluim zich geheel of gedeeltelijk in de wolken bevindt. De uitregensnelheid wordt voor deeltjes meestal beschreven met een effectieve uitwascoëfficiënt: $Ad = WR/H$, met R de regenintensiteit en H de menglaaghoogte. De waarde W (scavenging ratio) is de gemiddelde verhouding tussen de gemeten regenwaterconcentraties en luchtconcentraties. Voor fluoride aerosol bedraagt de scavenging ratio $0,15 \times 10^6$.

Voor de berekening van een "overall" jaarlijkse natte depositie is dus informatie nodig over de regenkans, gemiddelde builengte en regenintensiteit voor de afzonderlijke stabiliteitsklassen en windrichtingen. Voor grootschalige verspreiding bedraagt de over het jaar gemiddelde natte depositiesnelheid voor fluoride aerosol 1,4% per uur en voor gasvormig

fluoride 5,9% per uur. Uit deze waarden kan een verblijftijd van 12 uur (gas) respectievelijk 50 uur (deeltjes) worden afgeleid.

Voor HF is de halveringstijd voor natte en droge depositie dus ongeveer gelijk. Voor fluoride aerosol zal de verwijdering bij grootschalige verspreiding voornamelijk door natte depositie plaatsvinden. Voor Nederland is de gemiddelde bijdrage van de natte depositie aan de verwijdering van fluoride aerosol ca. 65% (Van Jaarsveld et al., 1988b).

Lokaal, rondom een puntbron, wordt de depositie van zowel gas- als deeltjes-vormig fluoride, door de relatief hoge grondconcentraties, voornamelijk bepaald door de droge depositie.

3.4. GEDRAG IN BIOTA

De gegevens in deze paragraaf zijn gebaseerd op hoofdstuk 5.

- Opname door planten

Onder de in Nederland heersende omstandigheden is opname vanuit de lucht de belangrijkste blootstellingsroute voor planten. Gras heeft ten opzichte van andere plantensoorten een relatief hoge opnamesnelheid; het evenwichtsniveau met de atmosferische F-concentratie wordt over het algemeen binnen 24 uur bereikt en is evenredig met deze F-concentratie.

Planten kunnen fluoride ook uit de bodem opnemen. De beschikbaarheid van in de bodem voorkomend fluoride is echter laag, zeker wanneer de fluoride van nature in de bodem aanwezig is en/of geleidelijk hieraan is toegevoegd, bijvoorbeeld door atmosferische depositie. Toediening van F-houdend slib of een fosfaatmeststof kan wel leiden tot een aanzienlijke toename van de F-concentraties in planten, in ieder geval korte tijd na toediening; langere tijd na toediening lijkt de beschikbaarheid af te nemen. De mate van accumulatie is onder meer afhankelijk van de grondsoort. Van de bodemfactoren die mede bepalend zijn voor de accumulatie speelt de pH een vooraanstaande rol; tot een pH van ongeveer 7 bestaat er een negatief verband met het gehalte in gewassen.

- Opname door aquatische organismen

Waterorganismen accumuleren bij relatief hoge concentraties (10-50 mg F.l⁻¹) slechts in geringe mate meer fluoride dan bij een achtergrondconcentratie. Zowel voor planten als dieren (schaaldieren, vissen) zijn bij

concentraties tot 50 mg F.l^{-1} bioconcentratiefactoren < 10 berekend (vers gewichtsbasis). Uitgaande van de beperkte gegevens lijkt accumulatie in voedselketens (biomagnificatie) van weinig belang.

- Opname door terrestrische organismen

Terrestrische organismen accumuleren bij blootstelling aan hoge concentraties meer fluoride dan bij achtergrondconcentraties. Bij ongewervelde en gewervelde dieren wordt eenzelfde voedselafhankelijke relatie gevonden: de laagste gehalten in planteneters en (enigzins) hogere gehalten in roofdieren. De relatief hoge gehalten in deze predatoren wijzen op een beperkte mate van biomagnificatie, maar de gegevens zijn niet eenduidig.

3.5. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Fluoride komt in het milieu voor in uiteenlopende fysisch-chemische vorm. In de bodem is fluoride zeer immobiel en komt beneden de pH 6 voornamelijk voor als een aluminiumfluoride-complex. In zeewater behoort fluoride tot de macrocomponenten en komt het hoofdzakelijk voor in de vorm van het vrije fluoride-ion (51%) en MgF^+ (47%). In zoet water, boven pH 5, komt fluoride voornamelijk voor als vrij ion. Bij aanwezigheid van o.a. fosfaat ontstaat het onoplosbare fluorapatiet en verdwijnt een groot deel naar de onderwaterbodem. In de atmosfeer komt fluoride voornamelijk door het menselijk handelen. Fluoride wordt voor ca. 25% als deeltjesvormig fluoride geëmitteerd en voor ca. 75% als gasvormig fluoride (hoofdzakelijk HF). HF wordt door zowel natte als droge depositie relatief snel verwijderd uit de atmosfeer (halveringstijd ca. 13 uur). Fluoride aerosol wordt daarentegen slechts langzaam uit de atmosfeer verwijderd, voornamelijk door natte depositie (halveringstijd 50 uur).

Planten nemen uit de bodem alleen het, in geringe mate voorkomende, wateroplosbare en labiele gedeelte op. De voornaamste bron van fluoride bij planten is het fluoride dat door middel van depositie uit de atmosfeer op en in de plant terecht komt. De bioconcentratiefactor in water is voor zowel plant als dier kleiner dan tien. Op land blijkt bij dieren, volgens de beperkte gegevens, een geringe mate van bioaccumulatie op te treden. Biomagnificatie is van geen betekenis.

4. CONCENTRATIES IN HET MILIEU EN BLOOTSTELLINGSNIVEAUS

4.1. MEETMETHODEN

Fluoride kan in vele vormen voorkomen: van gasvormig tot deeltjesgebonden fluoride (lucht) en van slecht tot goed oplosbaar (water). Van deze verbindingen zijn vooral oplosbare verbindingen voor het milieu relevant. Het is dan ook van belang om bij de verschillende in gebruik zijnde meetmethoden na te gaan welke verbindingen (speciaties) daarmee bepaald worden. De hier beschreven meetmethoden verschillen met name in monstername en destructie. Na voorbehandeling worden de vrijgemaakte fluoriden over het algemeen in de vloeistoffase overgevoerd. Na decomplexering wordt vervolgens het F-ion bepaald. De bepaling van het F-ion met een ion-selectieve electrode wordt tegenwoordig het meest toegepast.

4.1.1. Grond

- Ontsluiting

Voor de bepaling in bodemmateriaal is primair van belang welke methode wordt toegepast om fluoriden in oplossing te brengen. Bepaling van het totaal-fluoride gehalte is minder van belang omdat daarbij ook van nature, in de bodemmatrix, aanwezige fluoriden die niet beschikbaar zijn voor plant en dier in oplossing worden gebracht. De meest toegepaste methoden zijn in vier groepen te verdelen (zie ook tabel 4.1.):

Tabel 4.1. Schematische voorstelling van de species die worden meebepaald bij de verschillende bepalingsmethoden voor fluoriden in grond

Vorm van fluoride	Bepalingsmethode			
	water-opl.F	labiel F	zuurextr. F	totaal F
<u>Geadsorbeerd aan:</u>				
- Al-, Fe-hydroxiden	+/-	+	+	+
- kleimineralen	+/-	+	+/-	+
<u>Neerslag van:</u>				
- AlF_3	+	+	+/-	+
- CaF_2	-	+/-	+/-	+
- fluörflogopiet	-	-	-	+
- alkalische F-mineralen	-	-	+	+
- andere F-mineralen	-	-	-	+

- Extractie met 0,01 M CaCl_2 -oplossing (water opl. F). Goed reproduceerbare resultaten worden verkregen bij een schudtijd van 16 uur en grond/water verhouding van 1:3 (Larsen en Widdowsen, 1971). Bij te verwachten hoge F-concentraties wordt in plaats van een CaCl_2 -oplossing vaak gebruik gemaakt van een MgCl_2 -oplossing (Barrow en Ellis, 1986) of gedestilleerd water (Polomski et al., 1982) om te voorkomen dat een neerslag van vloeispaat (CaF_2) ontstaat.
- Extractie met anionenwisselaar (labiel F). Hierbij wordt zonder aantasting van de bodemmatrix al het aanwezige fluoride uit de grond vrijgemaakt. Een sterke basische anionenwisselaar wordt geschud met grond en gedestilleerd water (gewichtsverhouding 5:1:50; schudtijd 16 uur); de anionenwisselaar wordt gescheiden van de slurry door filtratie over 0,25 mm filter (Larsen en Widdowson, 1971; Roorda van Eysinga, 1974; Supharungsun en Wainwright, 1982).
- Destructie met loog (totaal F). Aan 0,5 g bij 105°C gedroogde grond wordt 4,5 g NaOH toegevoegd en gedurende 20 min verhit. Na afkoelen wordt het geheel opgelost in gedestilleerd water (Polomsky et al., 1982; Hani, 1975).

- Bepaling

Na de extractie kunnen fluoriden met een ion-specifieke electrode worden geanalyseerd (zie 4.1.2.). Gegevens over de nauwkeurigheid en de onderste analysegrens worden in de literatuur niet vermeld. Aan de hand van het normvoorschrift voor de bepaling van fluoride in water worden voor de verschillende extractie/destructie-methoden de volgende onderste analyse grenzen geschat:

Water-oplosbaar F	: 0,1 mg F.l ⁻¹
Labiel-F	: 0,5 mg F.l ⁻¹
Totaal-F	: 1,0 mg F.l ⁻¹

De nauwkeurigheid van de bepalingen wordt geschat op ca. 10%. De kosten van de analyse worden voornamelijk bepaald door de kosten van mankracht ten behoeve van de destructie cq. extractie.

4.1.2. Water

- Ontsluiting

Hoewel fluoride in water meestal in ionvorm aanwezig is kan het, afhankelijk van de samenstelling van het watermonster, noodzakelijk zijn om het fluoride te scheiden van de matrix. Wanneer onoplosbare fluoriden aanwezig zijn moet een alkalische ontsluiting gevolgd door stoomdestillatie worden verricht, zoals beschreven door "The Analytical Working Group of the Comité Technique Européen du Fluor" (1986). De stoomdestillatie, zoals geïntroduceerd door Willard en Winter (1933) is gebaseerd op de vervluchtiging van H_2SiF_6 met damp van perchloorzuur en zwavelzuur bij 135°C . Scheiding d.m.v. diffusie wordt vooral toegepast in de klinische chemie en biochemie en is gebaseerd op omzetting tot HF t.g.v. perchloorzuur en zwavelzuur, dat vervolgens in loog wordt opgevangen (Singer en Armstrong, 1965).

- Bepaling

De bepaling met de fluoride selectieve elektrode is een directe methode (Frant en Ross, 1966) en het meest toegepast. De potentiaal van de elektrode is gerelateerd aan de F-concentratie via de wet van Nernst (meetgrootte is evenredig met de log concentratie). Met deze elektrode is het mogelijk om het totale gehalte aan vrij en complex gebonden fluoride opgelost in water te meten (NNI, 1982). Door toevoeging van "Total Ionic Strength Adjustment Buffer" (TISAB-reagens) wordt bewerkstelligd dat de variaties in ionsterkte tussen verschillende monsters verwaarloosbaar klein worden, de pH optimaal is en storende metaalionen gemaskeerd worden. De methode is van toepassing op alle soorten water met een F-gehalte van ten minste $20 \mu\text{g.l}^{-1}$. Barnard en Nordstrom (1982) rapporteren een herhaalbaarheid van 5% bij concentraties van $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ en een onderste analysegrens van $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ in regenwater. In dit concentratiegebied gedraagt de elektrode zich niet meer volgens de wet van Nernst, waardoor het nodig is om extra standaardoplossingen te meten. Geschat wordt dat de juistheid van de potentiometrische methode bij gehalten, zoals normaal worden aangetroffen in regenwater, ca. 10% bedraagt. De bepaling is goedkoop daar de procedure weinig arbeidsintensief is en gebruik wordt gemaakt van eenvoudige apparatuur. Zodra het noodzakelijk is een ontsluitingsprocedure te volgen zal de prijs per analyse aanzienlijk oplopen.

4.1.3. Lucht

- Monsternamen

De monsternamenmethoden kunnen worden onderverdeeld in dynamische en statische (= zonder aanzuiging van lucht). Met de dynamische technieken is het mogelijk het analyse-resultaat uit te drukken in een concentratiewaarde (b.v. $\mu\text{g F.m}^{-3}$); de statische methoden leveren een immissielastwaarde (b.v. mg F.cm^{-2} per etmaal) of een F-gehalte van gewassen ($\mu\text{g F.kg}^{-1}$ gewas). Ook de meting van biologische effecten kan onder de statische methoden worden gerekend. De beschreven methoden bepalen veelal een verschillende fractie van het totale scala aan fluorverbindingen.

Dynamische monsternamen technieken

Vanwege de eenvoud en de beperkte voorzorgsmaatregelen verdient de bemonstering op filters de voorkeur boven de absorptie in vloeistoffen.

- Enkelfilter-methode

Voor de bepaling van het totale F-gehalte of het gehalte aan "goed oplosbare fluoriden" in lucht is het maken van een onderscheid tussen fluoriden in de gasfase en in aerosolen niet nodig. De fluoriden kunnen dan op een basisch geïmpregneerd filter worden verzameld. De monsterduur ligt in het algemeen tussen 1 en 24 uur en het luchtdebiet wordt ingesteld op een waarde tussen de 0,3 en $1,0 \text{ m}^3$ per uur.

- Dubbelfilter-methode

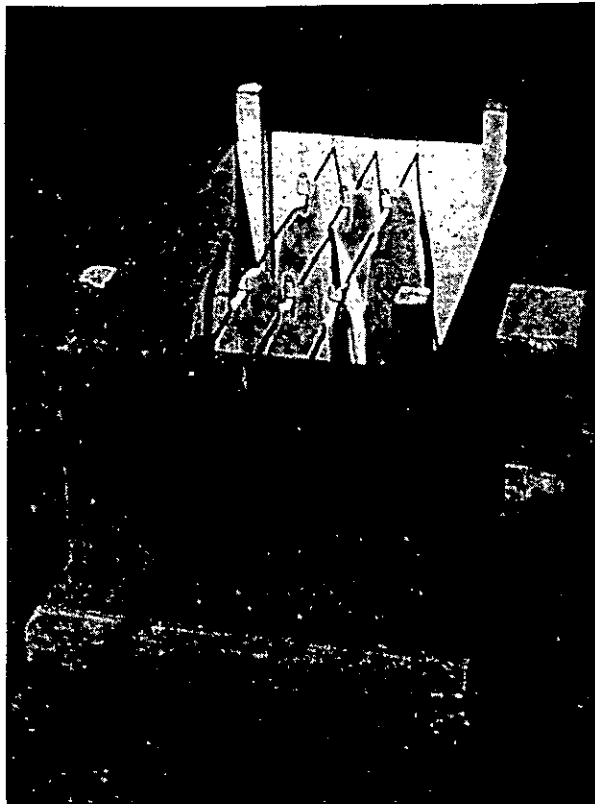
Indien het van belang is om onderscheid te maken tussen fluoriden in de gas- en fluoriden in de aerosol-fase (bv. ten aanzien van het bepalen van de depositiesnelheid, effecten of modelberekeningen), worden de aerosolen verzameld op een verwarmd inert stoffilter dat de gasvormige fluoriden ongehinderd doorlaat. De gasvormige fluoriden worden verzameld op een tweede basisch geïmpregneerd filter. Er bestaat voor de dubbelfilter-methode een Nederlandse praktijk-richtlijn (NNI, 1983). Het stoffilter en het gasfilter bevinden zich hier in één filterhouder. De monsterduur en het luchtdebiet zijn gelijk aan die van de enkelfiltermethode. De filters dienen zo snel mogelijk na beëindiging van de monsternamen overgebracht te worden in (afzonderlijk) afgesloten polyetheen vaatjes. De analyse van de filters dient binnen zes weken na de monsternamen plaats te vinden.

In Vlaardingen is in 1982/83 een vergelijkingsstudie tussen de twee methoden uitgevoerd (Bikker, 1985). De gevonden lage correlatiecoëfficiënt (0,5) voor concentraties kleiner dan $1 \mu\text{g.m}^{-3}$ wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de grotere onnauwkeurigheid van de enkelfiltermethode. Bikker en De Leu (1986) bevelen dan ook aan deze methode niet te gebruiken in weinig belaste gebieden.

Statische monsternametechnieken

- Geïmpregneerd filter (kalkpapiermethode)

Bij deze methode worden meegevoerde F-verbindingen geabsorbeerd door geïmpregneerde filterpapieren. In het algemeen worden twee rijen van drie filters verticaal naast elkaar opgehangen in een behuizing, die ca. 1,5 m boven het maaiveld is opgesteld (zie foto). De expositieduur bedraagt 1-4 weken. Het bemonsteringsrendement hangt sterk af van de meteorologische omstandigheden en de fysisch-chemische eigenschappen van het fluoride.



*Opstelling van de meting met de kalkpapiermethode in de praktijk
(Bron: IPO)*

Vergelijking met de enkel- en dubbel-filtermethode (Bikker en De Leu, 1986) leverde de volgende verbanden:

C enkelfilter = $0,09 \text{ C kalkpapier} + 0,09$ (n=24, R=0,62)

C dubbelfilter = $0,13 \text{ C kalkpapier}$ (n=4)

C kalkpapier wordt uitgedrukt in $\mu\text{g F}$ per gram kalkpapier per blootstelingsdag.

Gezien zijn eenvoud kan de methode gebruikt worden voor indicatieve metingen. De correlatie is echter te laag om met voldoende nauwkeurigheid de atmosferische concentraties hieruit te kunnen schatten.

- Neerslagvanger

Via een polyetheen trechter wordt de neerslag (regen, sneeuw, hagel) gedurende 2-4 weken opgevangen in polyetheen flessen. Met het oppervlak van de trechter, het volume van de neerslag en de duur van de monsternamen kan dan het F-gehalte worden uitgedrukt in $\text{mg F} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dag}^{-1}$. Bij de tot op heden meest toegepaste "open" regenvanger worden zowel de fluoriden bepaald die worden uitgewassen door de neerslag (natte depositie) als ook de fluoriden die via diffusie vanuit de lucht in de regenvanger terecht komen (droge depositie). De hiermee gemeten droge depositie is niet vergelijkbaar met de (hogere) droge depositie op natuurlijke oppervlakken. Bij de nieuwe generatie "gesloten" regenvangers wordt alleen de natte depositie bepaald.

- Gras

Analyse van gras op het F-gehalte wordt in Nederland sinds de zestiger jaren uitgevoerd (Tesink, 1982; Van der Eerden, 1983). Eénmaal per maand worden per oppervlak van $9 \times 9 \text{ m}^2$ zestien handgrepen gras geknipt, waarbij zoveel mogelijk wordt vermeden om gronddeeltjes mee te nemen. Het gras wordt zo snel mogelijk na de monsternamen geanalyseerd. De F-gehalten worden berekend in mg F per kg droge stof. Door Van der Eerden (1983) is de relatie met de buitenlucht concentratie onderzocht. Op grond van dit onderzoek is de volgende formule opgesteld:

$$[G] = 90 K_s [L] \cdot e^{-(0,1 K_s \times [T])} \quad , \text{ waarin:}$$

[G] - F-gehalte in gras

[L] - maximale 24 uurgemiddelde F-concentratie in de buitenlucht, na laatste regenbui van minimaal 2 mm

K_s - seizoensfactor, die varieert van 0,6 (zomer) tot 1,4 (winter)

T - aantal dagen tussen waargenomen [L] en de monsternamen

Uit diverse veldonderzoeken rondom lokale puntbronnen is gebleken dat de correlatie van deze regressie over het algemeen tussen de 0,7 en 0,8 ligt en dat de gemeten en berekende [G]-waarden, gemiddeld, goed overeenkomen. Hoewel de verklaarde variantie (ca. 60%) te laag is om individuele [G]- en [L]-waarden te berekenen wordt zij wel geschikt geacht om met name voor de HF-emitterende bedrijven een verband te leggen tussen de maximale toelaatbare hoeveelheid fluoride in gras en de daaruit resulterende maximale hoeveelheid fluoride in lucht (zie ook appendix).

- Tulpen en gladiolen (biomonitoring)

Een verhoogde F-concentratie in de lucht heeft behalve een accumulatie van fluoriden bij relatief ongevoelige planten (zoals gras) ook biologische effecten op gevoelige planten als sommige rassen van tulp en gladiool. Een opvallend effect hierbij is de afsterving (necrose) van de bladpunten (zie foto).



*Meetmethode op basis van biomonitoring: afsterven van bladpunten
(Bron: IPO)*

In het kader van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit wordt het aantal cm bladbeschadiging gemeten aan tulpen (in het voorjaar) en gladiolen (in zomer en herfst) in standaard cultuurbakken. Met deze methode krijgt men een indruk van de ruimtelijke verspreiding van fluoride effecten. De grootte van het effect is echter mede afhankelijk van de algehele voedingstoestand van de plant en is soms ook moeilijk te onderscheiden van andere oorzaken zoals droogte, wind, hagel, zout, SO_2 , NO_2 , etc. Tevens moet er rekening worden gehouden met het verschil tussen acute en chronische effecten (zie hfdst.5).

- Ontsluiting

De ontsluiting bepaalt welk deel van de verzamelde fluoriden wordt gemeten. De "concentratie aan goed oplosbare fluoriden" behoeft dan ook vertaling in termen van extractiemiddel, temperatuur, pH en extractieduur.

Enkel en dubbelfilter-methode

De ontsluiting zoals voorgesteld in de praktijk-richtlijn vindt plaats door het (stof)filter gedurende twee minuten te extraheren met 0,5 M zwavelzuur (pH 0). Door deze behandeling worden de goed oplosbare fluorides geheel vrij gemaakt en van de onoplosbare fluorides een gering gedeelte. Het gasfilter (alleen dubbelfiltermethode) wordt geëxtraheerd met 0,03 M zoutzuur.

Kalkpapier-methode

De filters (met voornamelijk HF) worden gedurende twee uur verast bij 600°C, waarna geconcentreerd zwavelzuur wordt toegevoegd, de fluoriden (totaal bepaling) worden vervolgens als HF overgedestilleerd.

Gras

Na het drogen en malen wordt het gras verast bij 520°C en gesmolten met NaOH bij 500°C gedurende 4-10 min. De fluoriden (totaal bepaling) worden in zwavelzuur milieu bij 180°C overgedestilleerd.

- Bepaling

De meest gangbare bepalingsmethode is gebaseerd op de meting van de potentiaal met een fluoride selectieve electrode (zie 4.1.2.). De onderste analysegrens van de enkelfilter-methode bedraagt ca. $0,05 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ en voor de dubbelfilter-methode bij toepassing van de Nederlandse praktijk-richtlijn

ca. $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Door toepassing van de door Joziassse en Bikker (1986) voorgestelde modificaties kan de onderste analysegrens worden teruggebracht tot $0,04 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Voor de Nederlandse praktijk-richtlijn wordt bij een F-concentratie van $2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (24-uursmonsterneming en een luchtdebiet van $0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{uur}^{-1}$) een standaarddeviatie vermeld van $0,3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (15%) voor zowel gas- als stofvormige fluoriden. Dit wordt slechts gedeeltelijk veroorzaakt door de analysemethode, namelijk $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (5%).

4.1.4. Analysekosten

Indien continu meetgegevens nodig zijn kan de concentratie in lucht en water gevolgd worden met monitoren, waarin fluoriden nat-chemisch worden bepaald. Doorgaans zijn nat-chemische monitoren onderhoudsintensief. Per meetgegeven zijn de kosten van een meting met een monitor het laagst. Voor kleine aantallen monsters (enkele tientallen) met een dubbel filter methode liggen de kosten per monster op ca. f.80. De kosten van een continue 24-uurs bepaling op ca. tien stations van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit zullen, exclusief de aanschafkosten van de apparatuur, op jaarbasis ca. f. 150.000 (ca f.40 per monster) bedragen.

4.2. CONCENTRATIES IN HET MILIEU

4.2.1. Voorkomen in bodem

Van nature wordt fluoride in de bodem aangetroffen in mineralen zoals vloeispaat en fluorapatiet en in roosters van mica's (kleimineralen). Daarnaast komt fluoride in de bodem adsorptief gebonden voor aan randen van kleimineralen en aan aluminium en ijzeroxiden. In de bodemoplossing zijn fluoriden beneden pH 6 voornamelijk aanwezig in gecomplexeerde vorm. Boven pH 6 komt fluor voornamelijk voor als ion.

Tabel 4.2. geeft het F-gehalte in grond op diverse lokaties in Nederland. F-concentraties in klei variëren tussen de 330 en 660 mg F.kg⁻¹ (gemiddeld ruim 500 mg.kg⁻¹). Deze variaties treden niet alleen op tussen de kleiwinplaatsen voor de grofkeramische industrie, maar ook per lokatie. De totaal F-concentratie in Nederlandse gronden in agrarisch gebruik (exclusief kasgronden) is gecorreleerd met het lutumgehalte (fractie deeltjes < 2 µm) volgens de relatie:

$$[F] = 48 + 12,3 \cdot \text{lutum} \quad (\text{Roorda van Eysinga, 1974}),$$

waarbij [F] is uitgedrukt in mg.kg⁻¹ droge grond (R=0,96; n=72). Voor grondmonsters uit de kas kunnen iets hogere F-gehalten worden gevonden als gevolg van bemesting met fluorhoudend fosfaat (zie fig. 3.1.). Daarnaast is een correlatie met de pH gevonden; bij hogere pH treden hogere oplosbare F-gehalten op. Het gehalte aan labiel-F liep in Nederlandse cultuurgronden (buitenteelten en kasgronden) uiteen van 3,4 tot 140 mg.kg⁻¹. Met name op kalkrijke gronden werden lage labiel-F gehalten aangetroffen (zie fig. 3.2.).

In de buitenlandse literatuur wordt melding gemaakt van fluor in gecontamineerde gronden. Het totale F-gehalte in dergelijke gebieden overschrijdt de 2000 mg.kg⁻¹ niet (Gisiger, 1968; Sidhu, 1979; Polomski et al., 1982; Supharungsun en Wainwright, 1982; Braen en Weinstein, 1985). Rondom bronnen kan het F-gehalte in de bodemoplossing tot op enige kilometers afstand van de bron duidelijk verhoogd zijn (zie fig. 4.1.).

Er zijn geen recente gegevens over het F-gehalte in grondwater in Nederland. Volgens gedateerde gegevens zou het gehalte zelden meer dan 0,5 mg.l⁻¹ bedragen (Stas, 1945 en Lehr et al., 1955; genoemd door Breimer,

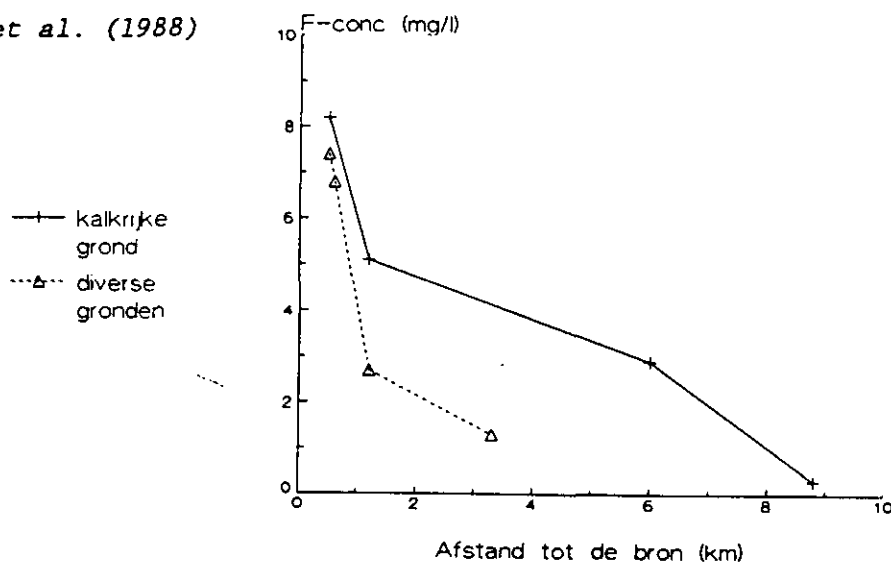
1986). In oevergrondwater langs de Nederrijn. (West-Duitsland) werd $0,07-0,13 \text{ mg.l}^{-1}$ aangetroffen (Kusssmaul, 1979); in Finland $0,01-0,4 \text{ mg.l}^{-1}$ en in gebieden met rapakivi graniet $0,5-6 \text{ mg.l}^{-1}$ (Vuorinen, 1986).

Tabel 4.2. F-concentraties in grond op verschillende lokaties in Nederland

Jaar	Lokatie/bodemtype	F-concentratie (mg/kg) *				Ref.
		Totaal	pH 2 extraheerbaar F	pH 7 water		
1971/72	cultuurgrond- open gronden	39-679 (n=72)		0,5-		1
1971/72	cultuurgrond- kasgronden	65-570 (n=32)		13		1
1952	W. Utrecht/veenweide	84 (n=4)				2
1953	Kralingse Veer/venige klei	91 (n=4)				2
1980/81	Z.Vlaanderen/diluviale zavel	180 (n=3)				2
1980/81	Slogebied/alluviale zeeklei	281 (n=20)				2
1980/81	Hansweert/alluviale zeeklei	258 (n=2)				2
1980/81	Gravenpolder/diluviale zavel	138 (n=2)				2
1980/81	Bruinisse/alluviale zeeklei	250 (n=2)				2
1980/81	NO Polder/alluviale rivierklei	432 (n=2)				2
1980/81	Rijnmond/venige klei	100 (n=1)				2
1988	Bilthoven/humeus zand	60	27	6	(n=4)	3
1988	Heteren/rivierklei	550	45	4	(n=4)	3
1988	Houten/rivierklei	370	25	3	(n=4)	3

* Data die in de literatuur worden gerapporteerd zijn niet strikt vergelijkbaar aangezien de extractie procedures onderling kunnen verschillen

- 1) Roorda van Eysinga (1974)
- 2) Tesink (1982)
- 3) Van den Berg et al. (1988)



Figuur 4.1. Verspreidingspatroon van fluoride in de bodemoplossing rondom een bron. Bodemoplossingen werden verkregen door het uitpersen van bodemmateriaal onder een druk van 15 bar (bewerkt naar Polomski et al., 1982)

4.2.2. Voorkomen in water

- Zeewater

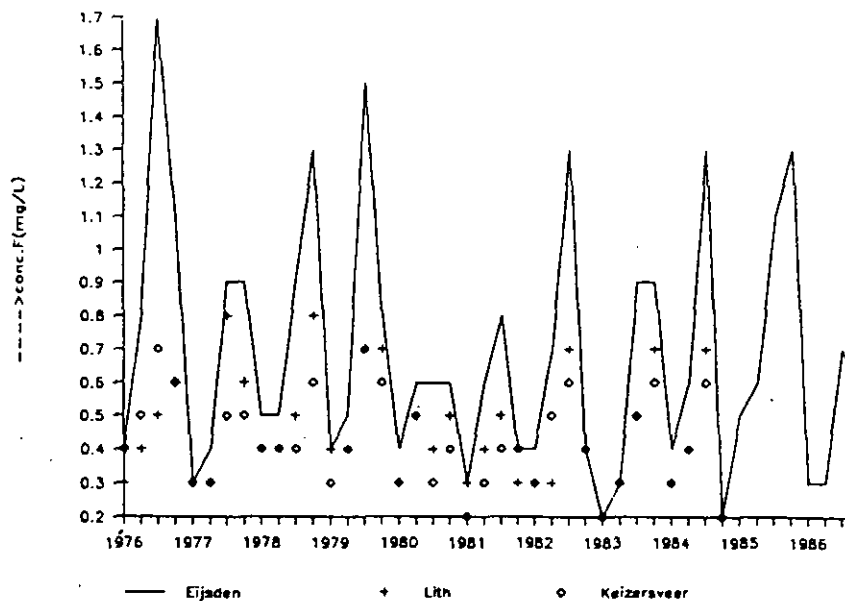
Fluor behoort tot de 14 elementen die in zeewater aanwezig zijn in een concentratie die hoger is dan 1 mg.l^{-1} . Stumm en Morgan (1981) geven een totaal F-concentratie op van $1,3 \text{ mg.l}^{-1}$.

- Binnenwater

De natuurlijke F-concentratie in oppervlaktewater is afhankelijk van lokale geologische, fysische en chemische karakteristieken. In oppervlaktewater, dat niet beïnvloed wordt door uitgesproken F-houdend gesteente, ligt de natuurlijke concentratie tussen $0,01$ en $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ (Gabovic, 1957).

Voor de Nederlandse rijkswateren werden de gegevens van de laatste 10 jaar nagegaan (Rijkswaterstaat, 1976-1986). In het systeem Rijn-IJssel-IJsselmeer zijn de concentraties in het tijdvak 1976-1980 gedaald van $0,3$ - $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$ tot $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$. Vanaf 1980 blijven de kwartaalgemiddelden op het niveau van $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$. Seizoensvariaties werden niet waargenomen.

Een geheel ander beeld leveren de data voor het Maaswater (zie fig. 4.2.); in de Maas is er wel sprake van seizoensvariaties. Deze zijn het sterkst in Eijsden en dempen stroomafwaarts (Lith en Keizersveer) enigszins uit.

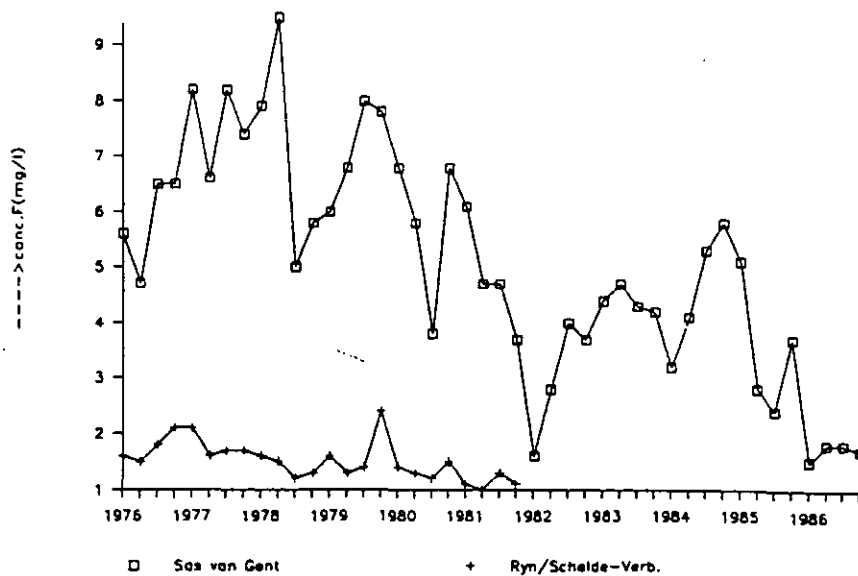


Figuur 4.2. F-concentraties in de Maas gemeten te Eijsden, Lith en Keizersveer in de periode 1976-1986 (kwartaalgemiddelden; Rijkswaterstaat)

Figuur 4.3. geeft een overzicht van de F-vrachten in de periode 1973-1980 (RIZA, 1981). Opmerkelijk zijn de lagere vrachten in 1976 en 1977. Volgens de Rijncommissie Waterleidingbedrijven (1978-1980) moet dit voornamelijk worden toegeschreven aan de sanering van de lozing bij één bedrijf in het Belgische deel van het stroomgebied. Het weer ongedaan maken van deze sanering leidde er toe dat de vracht weer toenam tot het niveau van 1975. Hoge concentraties werden gemeten in het kanaal van Gent naar Terneuzen (Rijkswaterstaat, 1976-1986).



Figuur 4.3. Fluoride vracht van de Maas bij Eijsden in de periode 1975-1986 (Rijkswaterstaat)



Figuur 4.4. Fluoride concentraties op twee lokaties in de Zeeuwse wateren in de periode 1976-1986 (kwartaalgemiddelden; Rijkswaterstaat)

In bovenstaande figuur 4.4. zijn de kwartaalgemiddelden van twee lokaties in dit gebied afgebeeld. Vanaf 1982 wordt op monsterpunt SR24 Belgische Grens (Schelde-Rijn-verbinding) niet meer op fluoride geanalyseerd.

In emissiegebieden worden ook in sloten hoge F-concentraties aangetroffen (tot $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$; Gezondheidsraad, 1981).

4.2.3. Voorkomen in lucht

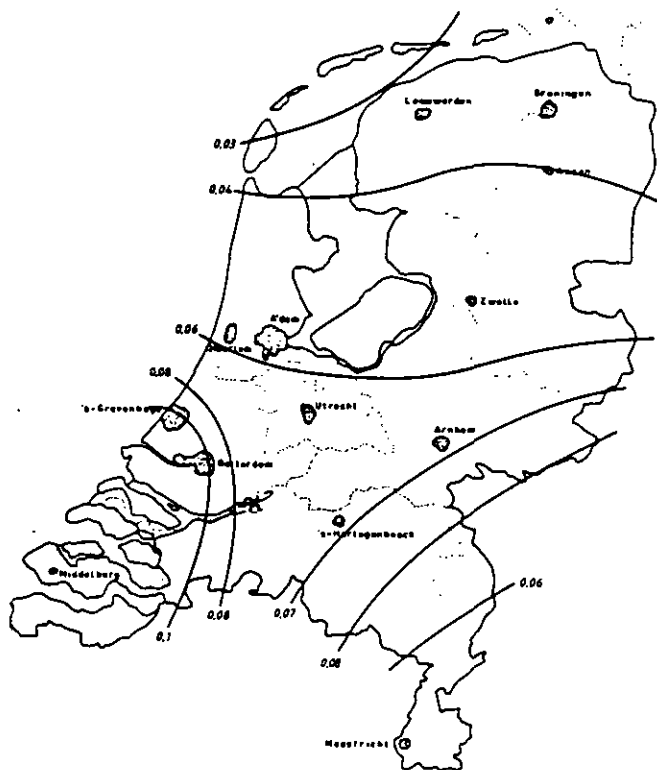
De F-concentraties in lucht kunnen worden beschouwd als resultaat van verspreiding op verschillende schaal:

- verspreiding op grote schaal (landelijk of per provincie)
- verspreiding op regionale schaal (gedeelte van een provincie)
- verspreiding op lokale schaal (in de nabijheid van een bron)

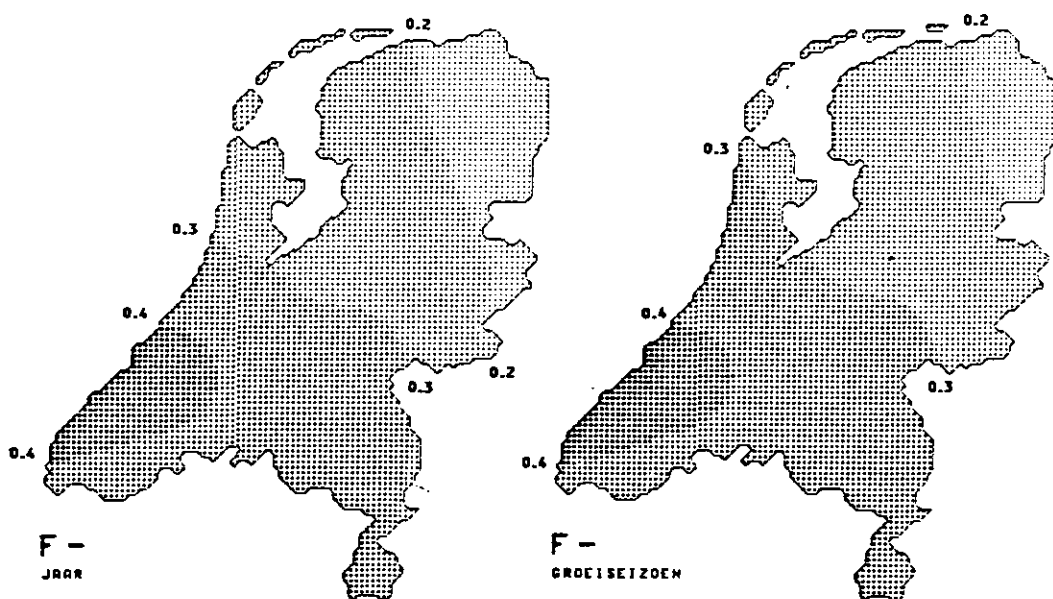
- Grootschalige verspreiding

Grootschalige concentraties (gemeten)

Figuur 4.5. geeft de uit metingen van Thijsse en Huygen (1985) afgeleide grootschalige concentratie in Nederland weer (Bikker en De Leu, 1986). Hieruit blijkt dat in het bron-arme gedeelte van Nederland de concentratie $0,03\text{-}0,04 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ is. Uit de figuur blijkt tevens dat de over het gehele land gemiddelde gemeten grootschalige concentratie $0,07 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ bedraagt. De hoogste concentraties worden gevonden in ZW-Nederland, hetgeen wijst op de aanwezigheid van veel en/of grote bronnen aldaar of in NW-België. Daarnaast zijn veel metingen verricht via het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit met behulp van de in 4.1. besproken kalkpapiermethode (RIVM, 1988). De op deze wijze gemeten concentraties zijn gegeven in figuur 4.6. en geven eenzelfde patroon te zien.

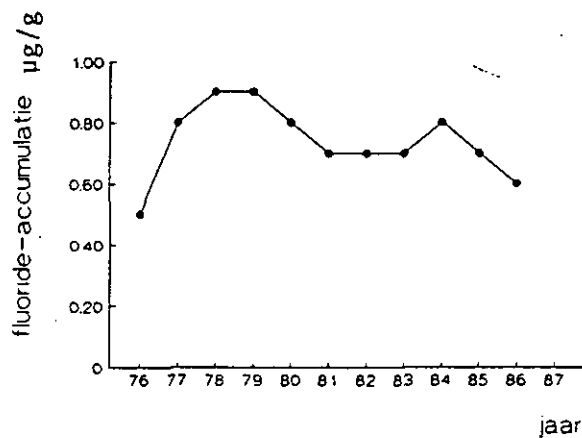


Figuur 4.5. Grootschalige concentratie van aerosol- en gasvormig fluoride (in $\mu\text{g.m}^{-3}$), gemeten in de periode oktober 1982 - oktober 1983 (Bikker en De Leu, 1986)

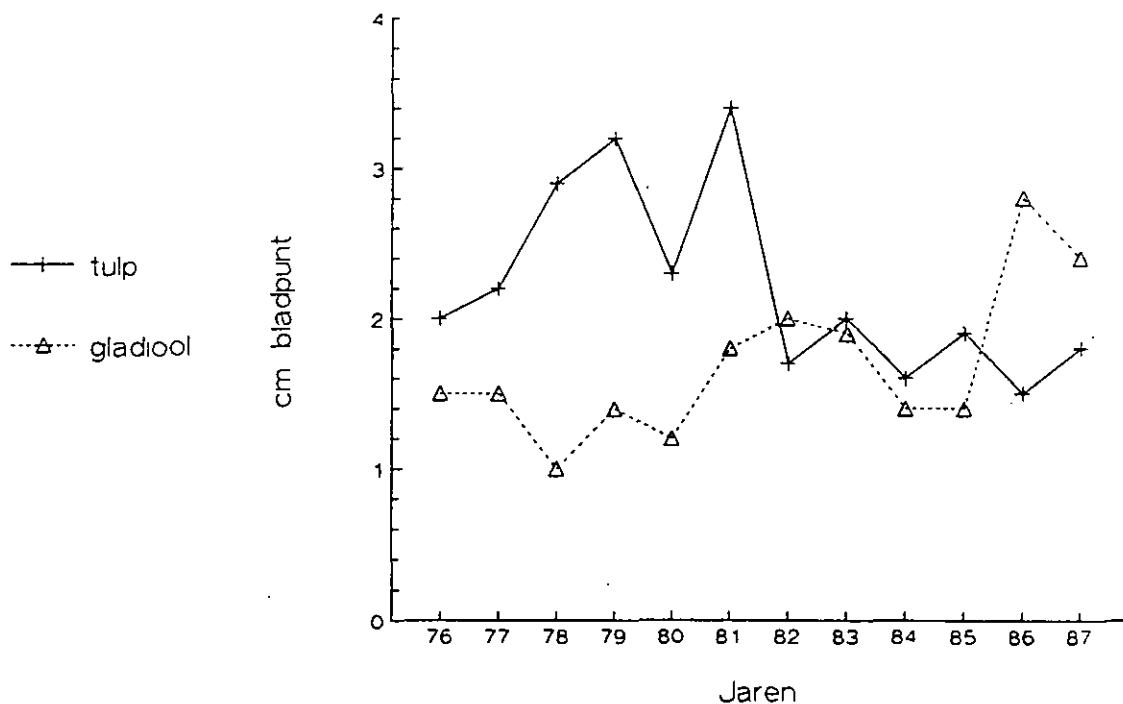


Figuur 4.6. Verloop van de seizoen- en jaargemiddelde fluoride-accumulatie op kalkpapier in 1987 (RIVM, 1988)

Figuur 4.7. geeft een indruk van het verloop van de concentratie in de tijd, gebaseerd op de resultaten die gedurende tien jaren met behulp van deze methode zijn verkregen (RIVM, 1988). Over de 24 meetstations (vanaf 1986: 16) gemiddeld blijkt dat de jaargemiddelde (grootschalige) fluoride-accumulatie op kalkpapier vanaf 1982 vrijwel constant is gebleven. De relatief hoge waarde in 1984 kan hoogstwaarschijnlijk worden toegeschreven aan ongunstige verspreidingsomstandigheden in dat jaar.



Figuur 4.7. Fluoride-accumulatie volgens de kalkpapiermethode, 1976-1986

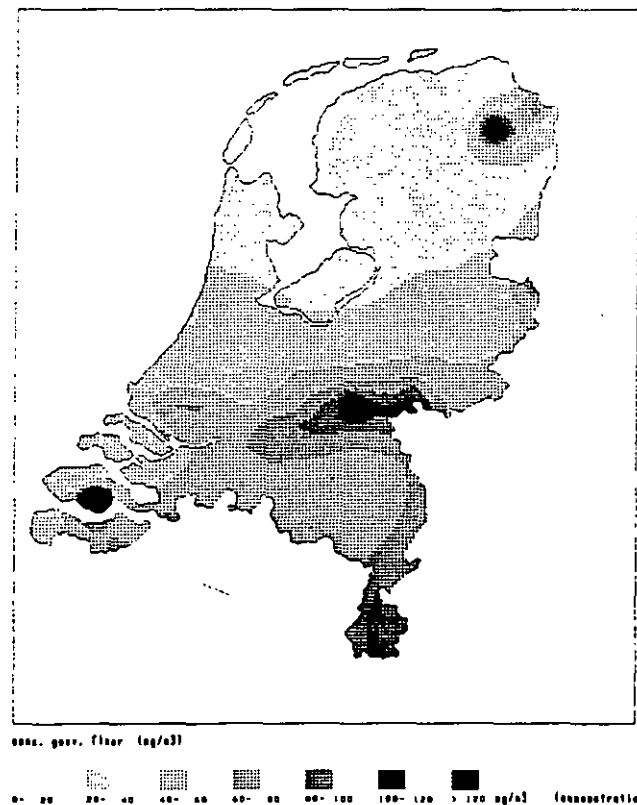


Figuur 4.8. Verloop van de seizoengemiddelden van bladpuntbeschadiging bij tulp en gladiolus gedurende 1976-1986 (RIVM, 1987; 1988)

Ook de seizoengemiddelden van bladpuntbeschadiging bij tulp en gladiool vertonen sinds 1982 geen significante toe- of afname (figuur 4.8.). De geografische patronen van deze biologische effecten vertonen elk jaar een redelijk verband met de fluoride-accumulatie (RIVM, 1986), maar door verschillen in weersomstandigheden kan deze relatie een verschillende vorm hebben.

Grootschalige concentraties (berekend)

Fluoride wordt voornamelijk door het menselijk handelen in de atmosfeer gebracht. Berekend is dat de natuurlijke achtergrondconcentratie in de orde van $0,0005 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ligt. Rekeninghoudend met de antropogene emissies liggen de achtergrondconcentraties op wereldschaal in de orde van $0,003 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Met behulp van het Operationele Prioritaire Stoffen (OPS)-model van het RIVM (van Jaarsveld en Onderdelinden, 1988) en de in hfdst. 2 gegeven emissies zijn de gas- en deeltjesvormige F-concentraties over Nederland berekend (Eerens et al., 1988), zie figuur 4.9. en 4.10.



Figuur 4.9. Berekende concentratie van fluoride aerosol in Nederland



Figuur 4.10. Berekende HF concentratie in Nederland

Tabel 4.3. Vergelijking van berekende en gemeten fluoride concentraties

Plaats	HF(gem)	HF(ber)	Δ HF%(ber)	Aër(gem)	Aër(ber)	Δ Aër%(gem)
Witteveen	0,035	0,036	3	0,011	0,030	170
Bilthoven	0,048	0,059	19	0,021	0,043	100
B-Houtakker	0,055	0,073	33	0,026	0,050	92
Rekken	0,058	0,066	14	0,024	0,036	50
Vlaardingen	0,33	0,100	-30	0,066	0,068	4

De gemiddelde berekende concentratie voor gas respectievelijk deeltjesvormig fluoride bedraagt 0,057 resp. 0,042 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. In tabel 4.3. zijn de berekende en de gemeten waarden met elkaar vergeleken. Vlaardingen, dat onder de invloed van een lokale bron ligt, niet meegeteld komen de berekende HF concentraties gemiddeld 17% te hoog uit. Gezien de onzekerheid in de emissies komt dit redelijk tot goed overeen. Voor de deeltjesvormige fluoride ligt dit anders; gemiddeld komen de berekeningen ca. 100% hoger uit. Twee verklaringen spelen hierbij een rol: (a) bij de gebruikte methode wordt niet alle deeltjesvormige fluoride ontsloten (zie 4.1.) en (b) een gedeelte van het oplosbare deeltjesvormige fluoride zal worden verdrongen als HF door zure gasvormige componenten uit de atmosfeer. De bijdrage van het buitenland aan de fluoride concentratie is vrij groot, in de orde van 70% (zie tabel 4.4.).

Tabel 4.4. Herkomst van in Nederland voorkomende fluoride concentraties

Land	Bijdrage (%)	
	HF	aërosol
Nederland	32	29*
West-Duitsland	42	9*
België	15	20
Groot-Brittannië	5	13
Overige landen	6	29

* Aangenomen is dat in West-Duitsland door bronbestrijding (doekfilters) ca. 80% van de deeltjesvormige fluoride wordt weggevangen

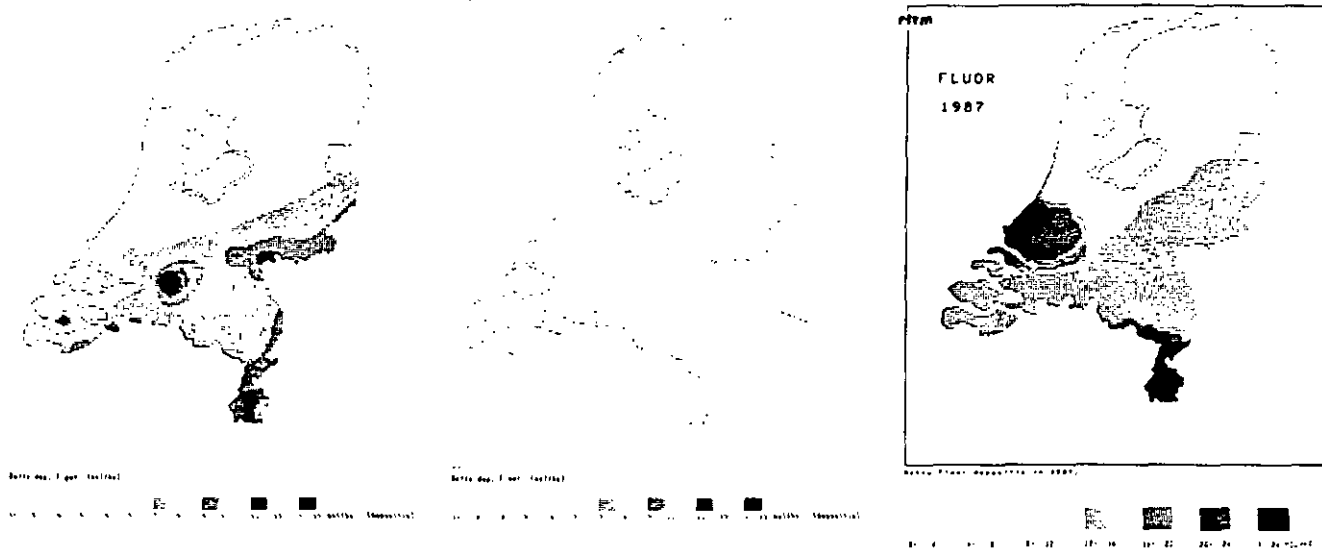
- Grootschalige depositie

De jaarlijkse belasting van het Nederlandse oppervlak is het produkt van het Nederlandse oppervlak ($4,1 \times 10^{10} \text{ m}^2$) en de depositieflux. De gemiddelde grootschalige droge-depositieflux is voor HF berekend met behulp van het OPS-model. Hieruit volgt dat de grootschalige droge-depositieflux van gas- en deeltjesvormige fluoride respectievelijk 30 en $1 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$ bedraagt, samen $31 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$ ($17 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$). Vermenigvuldigd met het oppervlak levert dit een jaarlijkse belasting van 1300 ton door droge depositie.

De gemiddelde grootschalige natte-depositieflux is het produkt van de gemiddelde jaarlijkse regenval (760 mm) en de gemiddelde concentratie waarin fluoriden hierin voorkomen. In het opgevangen regenwater zijn de gemeten concentraties meestal hoger dan in regenwater zelf omdat de meeste regenvangers niet "beschermd" zijn tegen droge depositie (zie hfdst. 3). Tijdens een onderzoek door Ridder (1984) bleken de F-concentraties in regen opgevangen in een open vanger ca. 30% hoger dan in regen, opgevangen in een natte vanger. Van de totale depositie in een onbeschermd vanger zou dus ca. 70% natte depositie zijn. Gecorrigeerd zou de natte depositie in Nederland in de periode 1983-86 respectievelijk 14, 13, 15 en 13 mol.ha^{-1} hebben bedragen. Gemiddeld komt dit uit op $14 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ (26 mg.m^{-2}). Uit vergelijking tussen de hoeveelheden fluoriden die in 1983 bij Lelystad in een beschermde respectievelijk in een niet-beschermd vanger werden verzameld, 5,6 en 13 mol.ha^{-1} (PEO, 1986; KNMI en RIVM, 1983), volgt dat slechts 43% van de gemeten depositie natte depositie is. Indien dit over het hele land zou gelden, zou $8,5 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ ($16 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$) als natte depositie moeten worden beschouwd. Met het OPS-model werd een gemiddelde natte depositieflux voor HF van $7 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ ($13 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$) berekend (zie figuur 4.11.) en voor fluoride aërosol van $2 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ ($4 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$).

BEREKEND

GEMETEN



Figuur 4.11. Berekende (HF) en gemeten(ongecorrigeerde) natte depositie in Nederland

Totaal bedraagt de berekende natte depositie $9 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ ($17 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$). Dit komt redelijk overeen met de gemeten waarden. De jaarlijkse belasting van het Nederlandse oppervlak door natte depositie bedraagt volgens deze drie berekeningen tussen de 700 en 1100 ton per jaar. Aangenomen wordt dat de werkelijke belasting tussen deze waarden zal liggen. De natte depositie neemt van zuid naar noord af. In het Rijnmond-gebied, Vlissingen en Zuid-Limburg is zij tweemaal het landelijk gemiddelde. Invloed van zeezout-aërosol aan de kust valt niet te constateren. De totale depositie in Nederland (nat + droog) bedraagt derhalve 2000-2400 ton per jaar (waarvan ca. 200-250 ton naar het water). Volgens tabel 4.5. is ca. 70% van de droge en ca. 80% van de natte depositie afkomstig uit het buitenland. De depositie bijdrage van het buitenland bedraagt dus ca. 1600 ton. Van de 1700 ton in Nederland geëmitteerde fluoride wordt ca. 65% (1100 ton) naar het buitenland geëxporteerd.

Tabel 4.5. Bijdrage van het buitenland aan de fluoride depositie in Nederland

Land	Bijdrage (%)			
	droog(HF)	droog(aër)	nat(HF)	nat(aër)
Nederland	31	33	22	14
België	17	23	23	29
West-Duitsland	39	10	34	7
Groot-Brittannië	5	13	11	21
Overige landen	8	21	10	29

- Verspreiding op regionale schaal

Het grote rivieren-gebied

In het gebied tussen de grote rivieren in Nederland (82 x 42 km) liggen op relatief korte afstand 33 steenfabrieken. Om een indruk te krijgen van de bijdrage die de emissies uit deze bronnen leveren aan de jaargemiddelde concentratie is de bijdrage m.b.v. het OPS-model berekend (Eerens et al., 1988). Hierbij werden de volgende veronderstellingen gemaakt (gemiddeld per bedrijf):

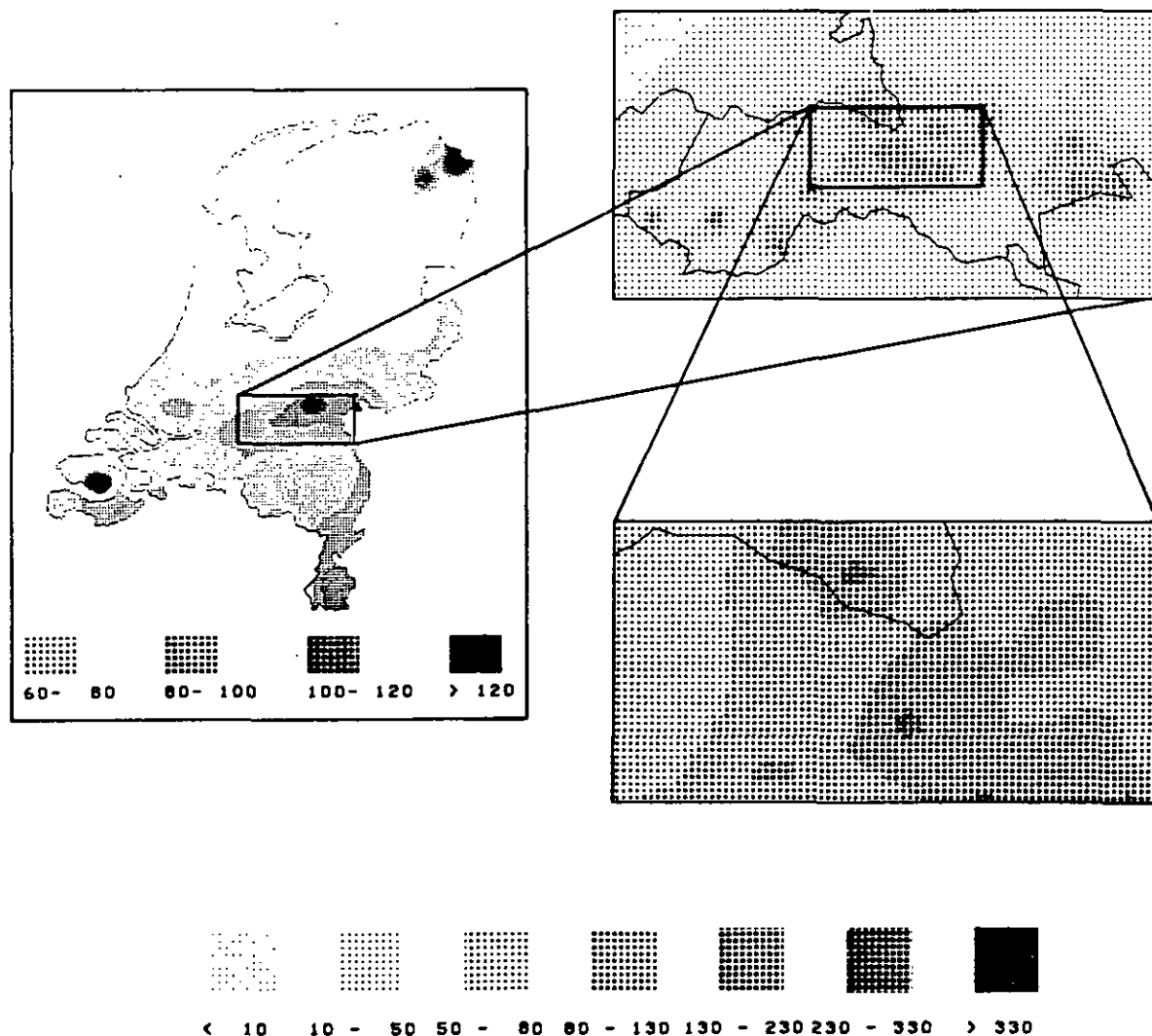
Emissie	: 8 ton per jaar
Schoorsteenhoogte	: 25 m (50%) en 50 m (50%)
Warmte-emissie	: 0,6 MW
Fractie gasvormig F (HF)	: 70%

Voor de klimatologie werden de gegevens van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit periode 1976-1986 gebruikt. De resultaten van de berekening zijn gegeven in figuur 4.12. Hieruit blijkt dat de bijdrage van de steenfabrieken maximaal $0,18 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ is (gemiddeld over een gebied van 2 bij 2 km rondom de bron); gemiddeld over het gehele rivierengebied neemt de jaargemiddelde concentratie door deze bijdrage met 70% ($0,044 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) toe. De emissie van andere industrieën in dit gebied, zoals een glasfabriek, een kolengestookte electriciteitscentrale en een vuilverbrandingsinstallatie wordt gerekend te behoren tot de emissies welke de achtergrondconcentratie bijdrage bepalen.

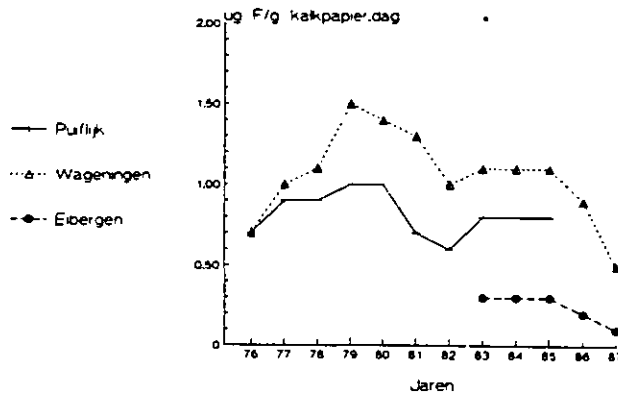
Een indruk van het verloop van de concentraties (dus van de emissies van de steenfabrieken tezamen met die welke de grootschalige concentratie veroorzaken) kan worden verkregen uit de accumulatie in kalkpapier gemeten op de meetpunten Puiflijk en Wageningen van het Nationaal Meetnet Luchtkwaliteit

gedurende 1976-1985 (figuur 4.13.). De over de laatste jaren gemiddelde accumulaties (respectievelijk 0,8 en 1,1 μg per g papier per dag) komen volgens de relatie van Bikker en De Leu (1986) overeen met jaargemiddelde concentraties van 0,16 en 0,19 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Dit stemt redelijk overeen met de berekende waarde (0,15 en 0,18 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ inclusief de grootschalige achtergrond concentratie van ca. 0,06 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

Met betrekking tot de depositie geldt dat deze in het beschouwde rivierengebied ook hoger zijn dan het landelijk gemiddelde. Met het eerder genoemde operationeel-prioritaire-stoffen-(OPS)model werd berekend dat in dit gebied (42x82 km) de depositiefluxen ca. 40% (respectievelijk 8,4 $\text{mol} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$ (droog) en 1,3 $\text{mol} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$ (nat)) hoger zijn dan de landelijk gemiddelden. Dit geeft een extra belasting van de bodem met 65 ton fluoride per jaar, ca. 25% van de lokaal geëmitteerde hoeveelheid.



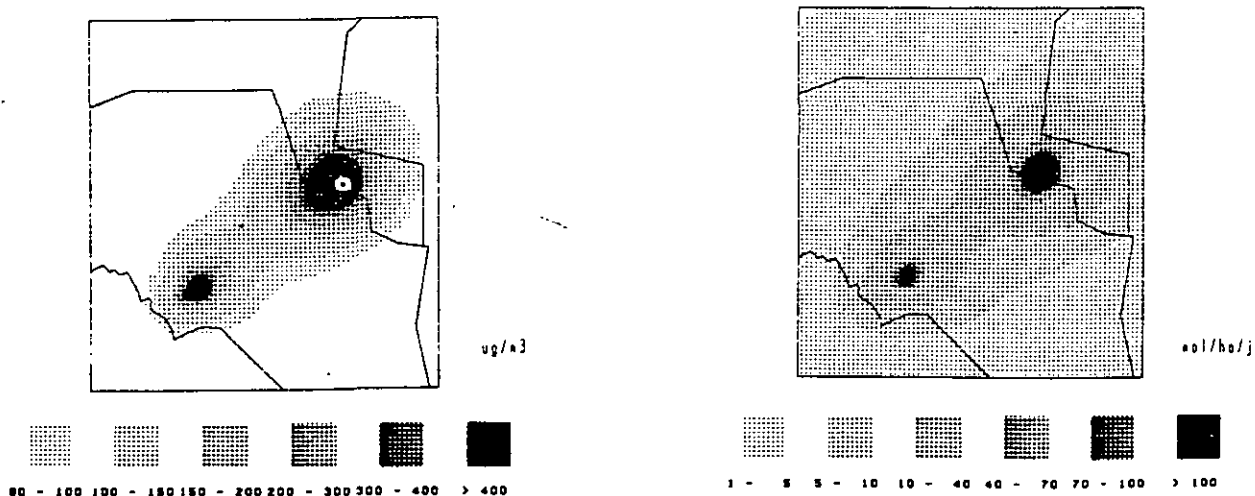
Figuur 4.12. Berekende bijdrage aan de jaargemiddelde fluoride-concentratie door de emissies van 33 steenfabrieken in het rivierengebied (in $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)



Figuur 4.13. Verloop van de jaargemiddelde fluoride-accumulaties op kalkpapier op de meetpunten Puiflijk en Wageningen van het Nationaal Meetnet Luchtkwaliteit in de jaren 1976-1986 (CBS, 1986; RIVM, 1988)

Oost-Groningen

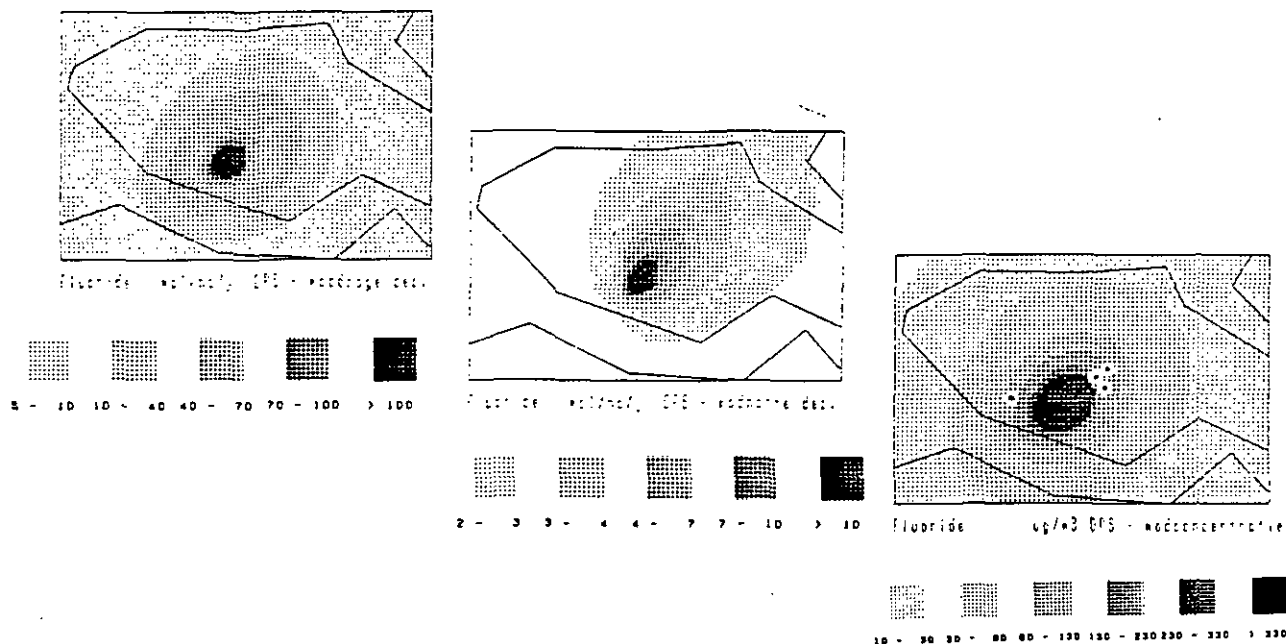
Naast een aantal kleinere steenfabrieken is er in de provincie Groningen sprake van relatief grote fluoride-emissies ten gevolge van de aanwezigheid van een aluminiumfabriek en een glasvezelfabriek. Uit berekeningen met het OPS-model (figuur 4.14.) over gebieden van 5x5 km blijkt dat de concentraties gemiddeld over het gebied (50x55 km) met ca. 160% ($0,08 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) toenemen. Voor het maximum werd $1,9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ als jaargemiddelde gevonden. De droge en natte depositieflux nemen met 10 resp. $1,8 \text{ mol} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$ toe en in het maximum met 260 resp. $15 \text{ mol} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$. Dit geeft een extra belasting van de bodem met 32 ton.



Figuur 4.14. Bijdrage aan de jaargemiddelde F-concentraties en depositie t.g.v. de emissies van een tweetal fabrieken in Oost-Groningen (Eerens et al, 1988)

Zeeland (Sloegebied)

In de omgeving van Vlissingen is, evenals in Oost-Groningen, sprake van een relatief hoge fluoride belasting ten gevolge van een tweetal fabrieken, waaronder een aluminiumfabriek. Met behulp van het OPS-model werd voor het maximum (4x4 km) een jaargemiddelde concentratie van $1,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (oplosbaar + onoplosbaar fluoride) berekend (zie figuur 4.15.). Gemiddeld over het gebied (42x28 km) neemt de F-concentratie met ca. 50% ($0,065 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) toe.

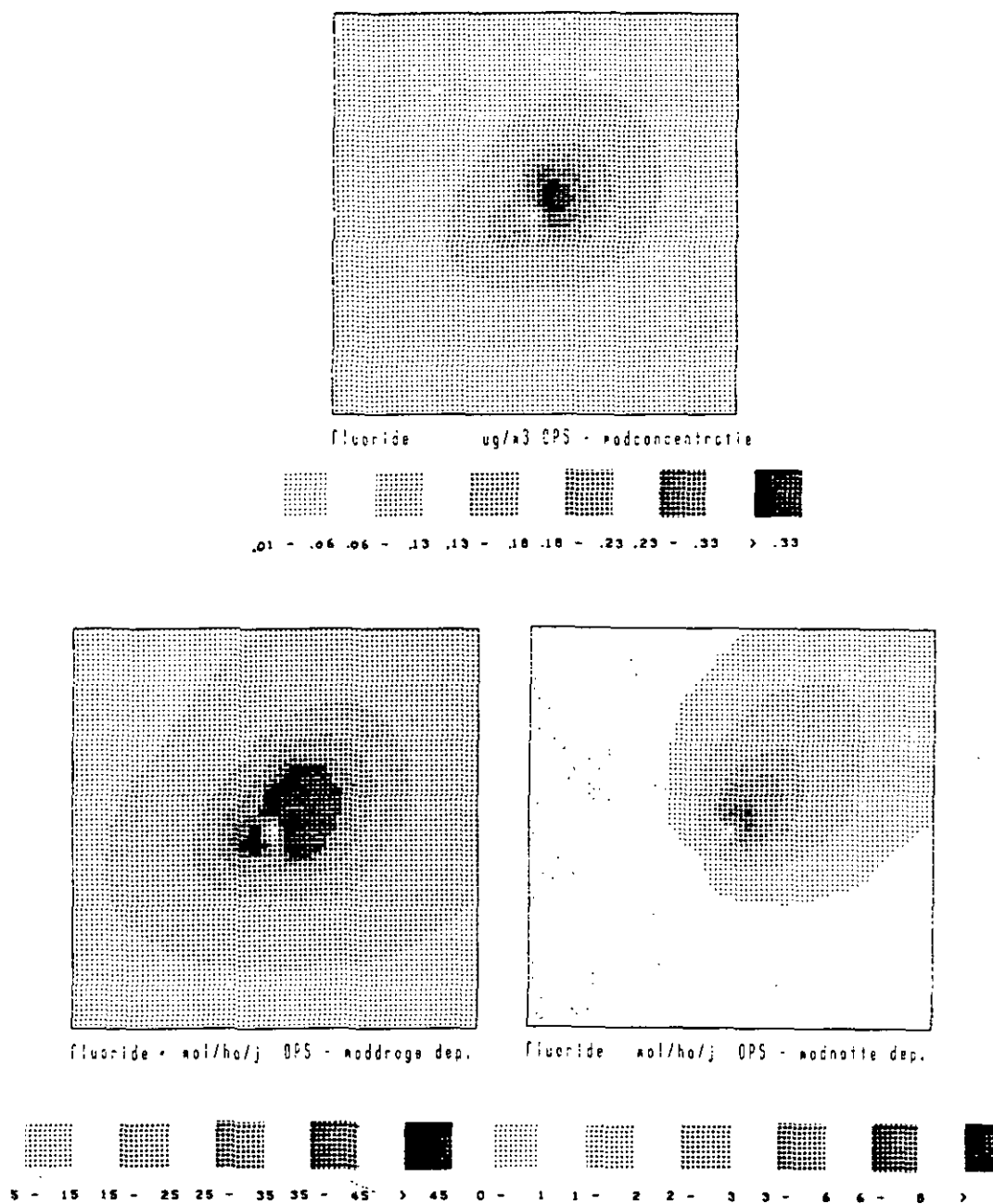


Figuur 4.15. Bijdrage aan de jaargemiddelde F-concentraties en depositie t.g.v. de emissies van een tweetal fabrieken in de omgeving van Vlissingen (Sloegebied) (RIVM, 1988)

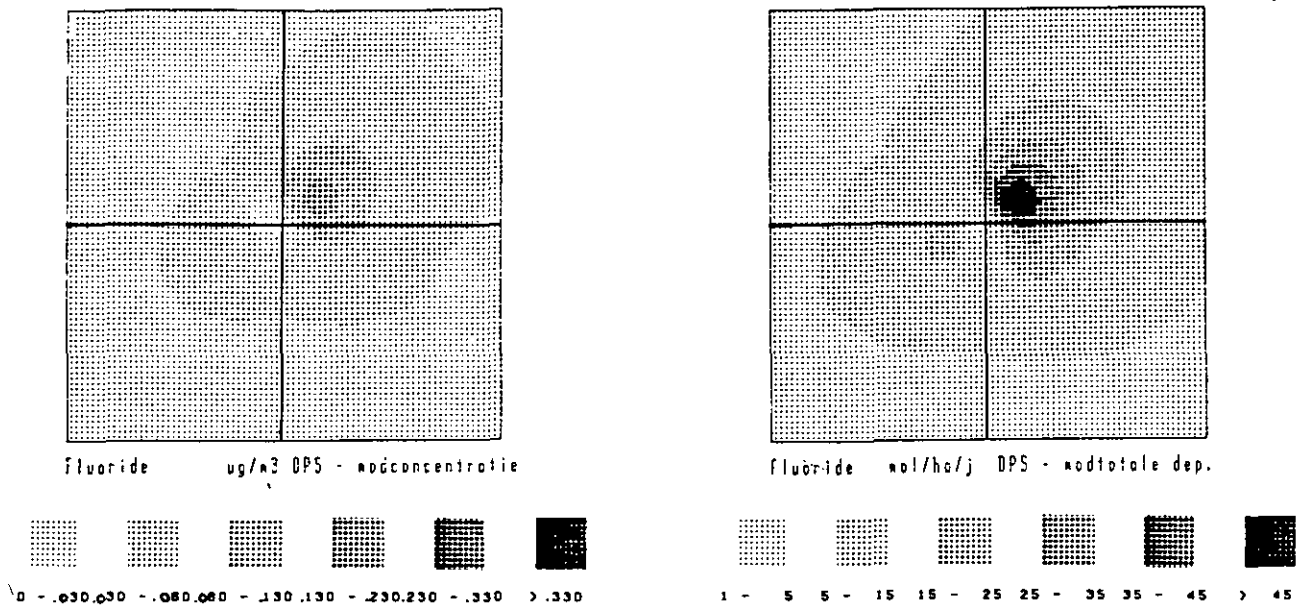
- Verspreiding op lokale schaal

Lokale concentraties (berekend)

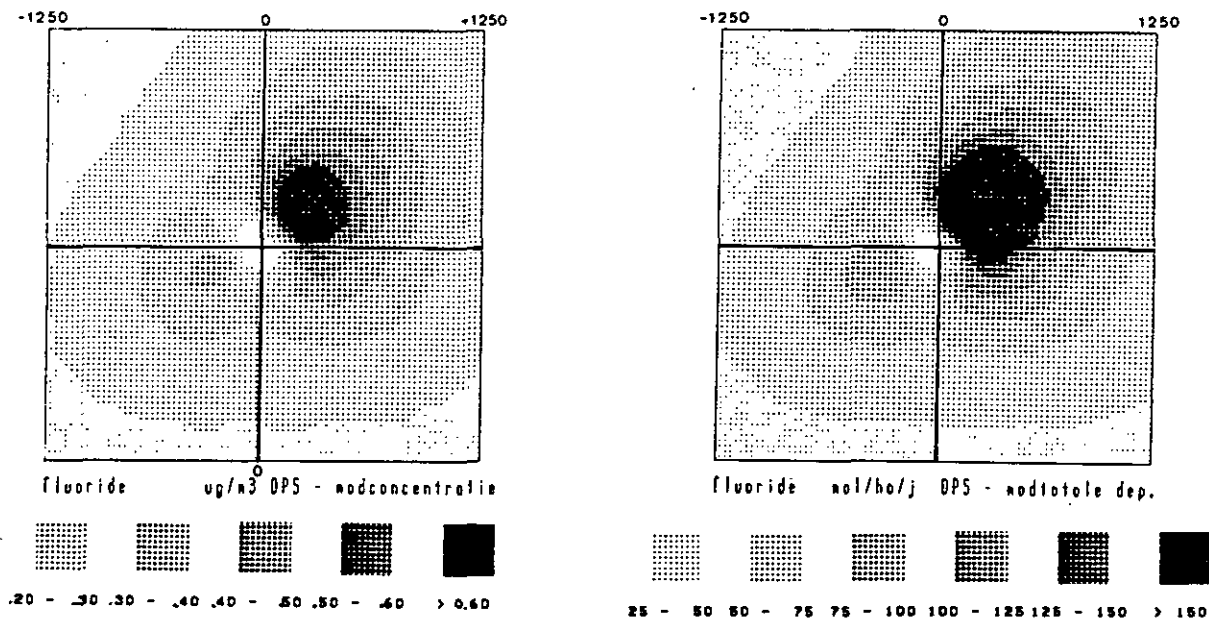
De grootte van industriële fluoride-emissies kan sterk uiteenlopen en is over het algemeen slecht bekend. De onnauwkeurigheid in de schatting bedraagt al gauw een factor 2. Ter illustratie van de concentraties die rondom dergelijke bronnen kunnen voorkomen is gekozen voor een middelgrote bron waarvoor een emissie van 1 kg F per uur is aangenomen. Berekeningen zijn uitgevoerd voor schoorsteenhoogten van 15 en 35 m en warmte-emissies van 0,5 en 1,5 MW. Daarnaast is een "worst case" doorgerekend (steenfabriek met 14 ton F per jaar). De resultaten zijn gegeven in de figuren 4.16.-4.18. en in tabel 4.6.



Figuur 4.16. Bijdrage aan de jaargemiddelde F-concentratie (in $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) en depositiefluxen (in mol/ha/jaar) door een bron op 35 m hoogte met een continue F-emissie van 1 kg per uur en een warmte-emissie van 0,5 MW; klimatologie LML-1976-1986 (RIVM)



Figuur 4.17. Bijdrage aan de jaargemiddelde F-concentraties (in $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) en -depositiefluxen (in mol/ha/jaar) door een bron op 15 m hoogte met een continue F-emissie van 1 kg per uur en een warmte-emissie van 1,5 MW; klimatologie LML (RIVM)



Figuur 4.18. Bijdrage aan de jaargemiddelde F-concentratie (in $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) en depositie (in mol/ha/jaar) door een bron op 10 m hoogte met een continue F-emissie van 14 ton per jaar en een warmte-emissie van 0,65 MW; klimatologie LML (RIVM)

Tabel 4.6. Berekende bijdragen aan de jaargemiddelde F-concentratie en -depositie door een middelgrote bron (F-emissie 1 kg per uur, 70% HF en 30% aerosol) bij verschillende uitworphoogten en warmte-emissies; klimatologie LML 1976-1986

Uitworphoogte (m)	Warmte-emissie (MW)	Max. concentratie (op ca. 1,3 km) ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	Depositieflux (mol/ha/jaar)	
			droog	nat
15	0,5	0,50	160	9
15	1,5	0,16	50	8
35	0,5	0,16	55	8
35	1,5	0,07*	24	8
10	0,65	0,88*	300	18

* "worst case" maximum op 600 m, F-emissie 14 ton per jaar

Zoals uit tabel 4.6. blijkt, hangt de maximale concentratie sterk af van de gekozen emissie-hoogte en -warmte; op grotere afstand is de invloed van deze parameters gering. Voor de middelgrote bronnen zal in het maximum de jaargemiddelde concentratie, inclusief de grootschalige bijdrage, tussen de 0,14 en $0,57 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ bedragen. Voor de doorgerekende "worst case" bedraagt de maximale jaargemiddelde concentratie, inclusief de achtergrondbijdrage, ca. $0,95 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Volgens Bikker en De Leu (1986) is het maximum daggemiddelde in achtergrondgebieden ca. een factor 6-7 hoger dan het jaargemiddelde. Voor een middelgrote bron zou het maximum daggemiddelde dan $0,4-3,5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ en voor de "worst case" $5-6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ bedragen. Het maximum van het groeiseizoens-gemiddelde bedraagt ca. 75% van het jaargemiddelde. Het maximum daggemiddelde in het groeiseizoen komt dan op $0,3-2,6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ en in de "worst case" op $4-4,5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Lokale concentraties (gemeten)

Bikker en De Leu (1986) vermelden dat op afstanden van 1,5-5 km van F-emitterende bedrijven jaargemiddelde concentraties van $0,2-0,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ zijn gemeten, hetgeen globaal in overeenstemming is met de berekende waarden. Voorts blijkt (Jansen, 1987) dat de interim-grenswaarden voor groeiseizoens-gemiddelde ($0,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) en het maandgemiddelde ($0,8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) regelmatig en het daggemiddelde ($2,8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) incidenteel op een afstand van 1500 m van industriële bronnen kunnen worden overschreden. Tabel 4.7. geeft een overzicht van de in Nederland gemeten niveaus.

Tabel 4.7. Fluoride-concentraties ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in Nederland (Bikker en De Leu, 1986)

Concentratie	Landelijk	Industrie tot 1500m	Industrie 1500-5000m	Stadscentrum woongebied
Jaargemiddeld	0,03-0,1	0,3-0,6	0,2-0,4	0,1-0,2
Groeiseizoengem.	0,03-0,1	0,3-0,6	0,2-0,4	0,1-0,2
Maandmaximum	0,05-0,2	0,5-1	0,3-0,6	0,2-0,3
Dagmaximum	0,2 -0,6	2 -5	0,8-2	0,5-0,8

Het verloop van de fluoride-accumulaties op kalkpapier op enkele lokaties nabij industrieën is gegeven in tabel 4.8. Uit deze tabel blijkt dat de accumulaties in de laatste 5 jaar constant zijn; voor de lokatie in het Rijnmond-gebied gemiddeld $2,3 \mu\text{g}$ en voor de lokatie nabij het Sloegebied $1,4 \mu\text{g}$ F per g kalkpapier per dag. Deze hoeveelheden zouden (volgens de relatie gegeven door Bikker en De Leu) overeenkomen met concentraties van resp. $0,30$ en $0,22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Het hiermee overeenkomend maximale daggemiddelde zou dan resp. $2,1$ en $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ bedragen.

Tabel 4.8. Fluoride-accumulaties in μg F per g kalkpapier per dag (IPO) (CBS, 1986)

Jaar	Vlaardingen	Spijkenisse	Sas van Gent
1977	2,8	3,9	2,0
1978	4,0	2,1	1,8
1979	3,2	1,8	1,6
1980	2,4	2,1	0,5
1981	1,8	2,5	1,2
1982	2,0	2,3	1,3
1983	2,1	2,2	1,5
1984	2,7	3,1	1,5
1985	2,1	1,9	1,4

Rechtstreekse metingen (enkefilter-methode; TNO) zijn de afgelopen tien jaar ook uitgevoerd. Op twee lokaties in N-Oost Groningen, op twee lokaties in het Sloegebied en bij Sas van Gent werden in de afgelopen jaren de F-concentraties gemeten. De jaargemiddelden zijn gegeven in tabel 4.9.

Tabel 4.9. Jaargemiddelde fluoride-concentraties (in $\mu\text{g.m}^{-3}$) nabij industrieën bij N-Oostgroningen, nabij het Sloegebied en Sas van Gent (CBS, 1986)

Jaar	N-Oostgroningen		Sloegebied			Sas van Gent
	1,3 km ZO	0,37km NW*	6 km W	5 km	NO	
1978-1979	0,6			0,21		0,29
1979-1980	0,6			0,20		0,36
1980-1981	0,54		0,24	0,28		0,39
1981-1982	0,46		0,17	0,22		0,27
1982-1983	0,32		0,20	0,24		0,25
1983-1984	0,22	0,8	0,19	0,22		0,28
1984-1985	0,42	0,5	0,24	0,25		0,26
1985-1986	0,40	0,6	0,25	0,25		0,34

*jaargemiddelde, 1985 alleen eerste 8 maanden

Lokale depositie (berekend)

Voor een middelgrote bron bedraagt de depositie maximaal $32\text{-}170 \text{ mol.ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$ ($61 \text{ resp. } 320 \text{ mg.m}^{-2} \text{ jaar}^{-1}$, zie fig. 4.15.-4.18. en tabel 4.6.). Berekend zijn ook de natte en de droge deposities rondom een moderne, met kolen gestookte centrale (PEO, 1986). Het depositiemaximum blijkt te worden bepaald door de natte depositie ($55 \text{ mol.ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$ of $110 \text{ mg.m}^{-2} \text{ jaar}^{-1}$). Dit is meer dan tweemaal de landelijk gemiddelde achtergrond-depositie (droog + nat). Tevens werd berekend dat de depositie van fluoriden in Nederland voor ca. 9% afkomstig is van de met kolen gestookte centrales in Nederland en voor ca. 40% van die in Europa.

Lokale deposities (gemeten)

Van Giezen (1982, 1984) geeft met een open regenvanger bepaalde maandgemiddelde depositiefluxen op verschillende meetpunten in Zeeland. De hoogste fluxen werden gevonden nabij het Sloe-gebied, nl. gemiddeld $9,1 \text{ mg.m}^{-2} \text{ maand}^{-1}$ ($4,8 \text{ mol.ha}^{-1} \text{ maand}^{-1}$; $58 \text{ mol.ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$) en maximaal $20 \text{ mg.m}^{-2} \text{ maand}^{-1}$ ($11 \text{ mol.ha}^{-1} \text{ maand}^{-1}$). Op jaargemiddelde basis is de depositie in Beek en Rotterdam hoger dan die in Vlissingen (tabel 4.10.).

Tabel 4.10. Fluoride-depositiefluxen in $\text{mg.m}^{-2} \text{ jaar}^{-1}$ ($\text{mol.ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$) op drie plaatsen in Nederland *

Jaar	Beek	Rotterdam	Vlissingen
1983	80 (42)	73 (38)	70 (37)
1984	72 (38)	48 (25)	41 (22)

* Bepaald met een open regenvanger waarbij de droge depositie slechts gedeeltelijk wordt meegenomen

Ook door KNMI en RIVM (1983) zijn op verschillende plaatsen met een open regenvanger depositiefluxen bepaald. De hoogste waarden werden gevonden bij Vlissingen: gemiddeld $5,7 \text{ mg.m}^{-2}.\text{maand}^{-1}$ ($3 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{maand}^{-1}$; $36 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$) en maximaal $19,6 \text{ mg.m}^{-2}.\text{maand}^{-1}$ ($10 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{maand}^{-1}$).

- Binnenlucht

In de werkomgeving

In de periode 1976-1980 werden in 7 constructiewerkplaatsen en scheepswerven F-concentraties tijdens het lassen bepaald uit persoonsgebonden metingen. De resultaten zijn gegeven in tabel 4.11.

Tabel 4.11. F-concentraties (in $\mu\text{g.m}^{-3}$) bij constructiewerkplaatsen en scheepswerven (Ministerie van SZ en W, 1987)

Bedrijf	Jaar	Concentratie	Opmerkingen
1	1976	190- 1250	alleen stofvormig
2	1977	2200-16500	
3	1978	560- 6700	zonder afzuiging
3	1978	500- 4300	met afzuiging
3	1978	220- 1110 *	achtergrond, alleen stofvormig
3	1978	30- 70 *	achtergrond, alleen gasvormig
4	1978	300- 400	
5	1979	1000- 2200	
6	1979	600- 2000	
7	1980	200- 1400	

* stationaire metingen (niet persoonsgebonden)

In een aluminiumbedrijf in Zweden was, gedurende de werkuren, de gemiddelde F-concentratie $900 \mu\text{g.m}^{-3}$; het gasvormige deel was 34% (Ehrnebo en Ekstrand, 1986).

Bij het lassen in grote hallen werden op 1-2 m van de lassers gemiddelde (werk)dagconcentraties tussen 30 en $200 \mu\text{g F.m}^{-3}$ gevonden. Tijdens lassen in kleine, besloten ruimten werden hogere gemiddelden gemeten: 500-6300 $\mu\text{g F.m}^{-3}$. In een ijzererts-verwerkend bedrijf werden plaatselijk gemiddelden van 230 en $330 \mu\text{g F.m}^{-3}$ gemeten (afhankelijk van bemonsteringsduur, resp. 12 minuten en 1 uur).

Buiten de werkomgeving

Fluoriden kunnen (behalve door transport vanuit de buitenlucht) in binnenlucht voorkomen als gevolg van het gebruik van fluoride-bevattende materialen. In 1985 en 1986 zijn, naar aanleiding van klachten van geëtst glas metingen naar HF uitgevoerd in vijf zogenaamde scandinavische houten woningen behandeld met een houtconserveringsmiddel (Improsol, bevat 56% F)(zie tabel 4.12.). Na zeven jaar werd nog $22 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ HF (monsterduur 6-10 uur) aangetroffen. Gedurende het twee jaar lopende onderzoek werd geen merkbare vermindering van de HF-concentratie geconstateerd (Van der Wal, 1987; Neele, 1986; Barelds en Meyer, 1986). De concentraties in de vertrekken van een woonhuis waarin al het hout was bewerkt met een F-bevattend verduurzamingsmiddel, bleken ca. $50 \mu\text{g F} \cdot \text{m}^{-3}$ te zijn (Van der Wal, 1987).

Tabel 4.12. Metingen in vijf woningen waarin met Improsol behandeld hout is verwerkt

Lokatie	Bouwjaar	Concentratie HF
		$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
Apeldoorn *	-	11-49
Oosterhout	1984	18-37
Rhoon	1984	< 2
Nieuw Beijerland	-	38
Rijnsburg	1979	19-22

* gemiddeld over 21 metingen bedroeg de concentratie $23 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

4.2.4. Voeding, drinkwater en tandheelkundige preparaten

- Voeding

In de Nota fluoridering drinkwater (1973), het Advies van de Gezondheidsraad (1981) en het Contaminantenboekje (Staarink en Hakkenbrak, 1987) worden een aantal F-concentraties in voedingsmiddelen gegeven (tabel 4.13.).

Tabel 4.13. Fluoride-concentraties (mg.kg^{-1}) in voedingsmiddelen

Voedingsmiddelen	Fluorgehalte
Graanprodukten	0,6 - 1
Aardappelen	0,1 - 0,4
Groenten	0,1 - 1,8*,**
Thee	0,5 - 2,4
Bier, wijn	0,06 - 6***
Vlees	0,22 - 1*
Melk (produkten)	0,05 - 0,49
Vis	4,6 - 30*
Eieren	1,2
Overige (fruit etc.)	0,1 - 2****

* : buitenlandse gegevens (mg F/kg): groenten 6,4; vlees 0,2-10; vis 84,5 (McClure, 1949)

** : gecontamineerde gebieden in Nederland (mg F/kg vers produkt): boerekool 40; andijvie 5,5

*** : de Nota fluoridering drinkwater (1973) vermeldt (zonder bronvermelding) gehalten tot 70 mg/l in wijn. Overigens worden de hogere waarden in bovenstaande tabel opgegeven voor wijn; in bier zijn de gehalten relatief lager.

****: F-gehalte in overige is een geschatte waarde

In 1973 en 1974 is door Biersteker en Zielhuis (1975) onderzoek verricht naar de F-concentraties in groenten in de omgeving van Borssele (tabel 4.14.). Voor ongewassen produkten werd een afname van de F-concentratie met de afstand tot de bron waargenomen. Van de consumptieklare groenten dragen vooral andijvie en boerekool bij aan een verhoogd F-aanbod. Koken blijkt geen invloed te hebben op het F-gehalte.

Tabel 4.14. Fluoride-concentraties (mg.kg^{-1}) in de omgeving van Borssele gemeten in 1973 en 1974 (Biersteker en Zielhuis, 1975)

Groenten	Ondergane behandeling	F-concentratie	
		drooggewicht	versgewicht
Sla	buitenste bladeren, ongewassen	52 - 146	
	consumptiegedeelte, gewassen	1 - 2	0,2 - 0,3
Andijvie	consumptiegedeelte, ongewassen	6 - 72	
	consumptiegedeelte, gewassen	2 - 16	0,3 - 2,8
Boerekool	gewassen	7 - 46	
	gewassen en gekookt	11 - 33	1,9 - 5,6
Spruitkool	ongewassen	4 - 12	
	consumptiegedeelte, gewassen	1 - 8	0,2 - 1,4

In het Sloegebied is in de jaren 1975 en 1976 (Van Raay, 1977) onderzoek gedaan naar F-gehalten in andijvie en boerekool. De gehalten in andijvie zijn vergelijkbaar met die gevonden in het onderzoek te Borssele. In boerekool werden echter gehalten tot 200 mg.kg^{-1} droge stof aangetoond. Bij een droge stofgehalte van 14% bevatte de boerekool 40 mg.kg^{-1} vers produkt. Het F-gehalte in controlegewassen uit Zierikzee bedroeg na wassen voor boerekool 9 en voor spruitjes 2 mg.kg^{-1} droge stof.

Het F-gehalte in melk is nauwelijk afhankelijk van de voeding. Er zijn geen recente gegevens voorhanden: in 1973 werden bij een variatie van 0,2-500 mg.l^{-1} in drinkwater in de melk 0,2-0,4 mg.l^{-1} aangetroffen (Nota fluoridering drinkwater, 1973), terwijl in 1972 de F-concentraties in melk bij een normaal en een fluoride-besmet bedrijf werden gemeten (F-gehalte gras 82 mg.kg^{-1} droge stof) (tabel 4.15.).

Tabel 4.15. Fluoridegehalte van melk (mg.l^{-1}) afkomstig van fluor-onbesmette en -besmette runderen, gemeten in 1972 in melk afkomstig van drie runderen per bedrijf m.b.v. de selectieve fluoride electrode methode (Tesink, 1982)

Herkomst melk	Fluoridegehalte	
	ochtendmelk	avondmelk
Fluoride-onbesmet bedrijf	0,08	0,12
Fluoride-besmet bedrijf	0,27	0,34

Ook voor wijn zijn er vnl. gedateerde gegevens. Volgens opgave van de Keuringsdienst van Waren in Amsterdam varieert de F-concentratie in wijn van 0,06-0,5 mg.l^{-1} (Hennig en Villforth, 1938; Fischler en Kretzdorn, 1942). Volgens de WHO (1970) kan het gehalte in wijn oplopen tot 6 mg.l^{-1} en volgens de Nota fluoridering drinkwater (1973), zonder bronvermelding, zelfs tot 70 mg.l^{-1} (gemiddeld 60), afhankelijk van het gebruik van fluorideverbindingen bij bereiding of bespuiting.

Hoge concentraties in thee kunnen worden veroorzaakt door een hoog natuurlijk gehalte of door toevoegingen bij kweek of fermentatie. Volgens de Nota fluoridering drinkwater (1973) bedraagt het F-gehalte in droge thee 3-300 mg.kg^{-1} (gemiddeld 100) en bevatten 2-3 koppen thee naar schatting 0,4-0,8 mg. Staarink en Hakkenbrak (1987) vermelden voor thee als vloeistof 1,2-2,4 mg.l^{-1} , gebaseerd op Duitse gegevens uit 1984. Singer et al. (1967) vermelden 52-161 mg.kg^{-1} voor vijf soorten zwarte thee en 336 mg.kg^{-1} voor

een groene thee. Het Geneesmiddelenbulletin (1982) gaat voor thee-aftreksel uit van $0,5-1 \text{ mg.l}^{-1}$, de WHO (1970) van 1 mg.l^{-1} .

Fluoride concentreert zich in botten en graten. Hoge concentraties worden daarom aangetroffen in kippesoep, beendermeel, vismeel, viseiwitconcentraat, vis (ingeblikte sardines) en bakpoeder met calciumfosfaat. Een hoog natuurlijk gehalte kan ook worden aangetroffen in mineraalwater en zeezout (Nota fluoridering drinkwater, 1973) (tabel 4.16.). De WHO (1970) maakt melding van F-gehalten in mineraalwater tot 10 mg.l^{-1} .

Tabel 4.16. Natuurlijke fluoride-gehalten (mg.kg^{-1}) van voedingsmiddelen met een relatief hoog F-gehalte

Voedingsmiddel	Fluoride-gehalte
Vis	6 - 30
Beendermeel	300 - 800
Calciumfosfaat	600 - 1000
Zeezout	40 - 300

In rijst en erwten werden incidenteel hoge F-gehalten gevonden ($10-14 \text{ mg.kg}^{-1}$) afhankelijk van het gebruik van F-houdend slijpmateriaal bij het polijsten.

Babyvoeding bevat $0,04-0,20 \text{ mg.kg}^{-1}$.

- Drinkwater

De F-concentraties in drinkwater in Nederland per provincie in 1985 zijn gepresenteerd in tabel 4.17. De maximale gehalten in Overijssel, Zuid-Holland, Zeeland en Noord-Brabant en de gemiddelde gehalten in Zuid-Holland en Zeeland zijn duidelijk hoger dan in de rest van Nederland.

Tabel 4.17. Fluoride-concentraties jaargemiddeld over de pompstations in 1985 (in mg/l)

Provincie	Jaargemiddelde concentraties	
	spreiding	gemiddeld
Groningen	0,04-0,14	0,10
Friesland	0,07-0,29	0,14
Drenthe	0,04-0,14	0,08
Overijssel	0,03-0,40	0,11
Gelderland	0,02-0,18	0,07
Utrecht	0,02-0,23	0,07
Flevoland	0,04-0,05	0,04
Noord-Holland	0,04-0,21	0,12
Zuid-Holland	0,07-0,41	0,19
Zeeland	0,14-0,35	0,23
Noord-Brabant	0,06-0,41	0,11
Limburg	0,03-0,30	0,12

- Tandheelkundige preparaten

Fluoride-preparaten voor tandheelkundig gebruik worden onderscheiden in preparaten met lage en hoge F-concentraties (Geneesmiddelenbulletin, 1984).

Preparaten met lage F-concentraties:

- fluoride-tabletten: 0,25 mg F per tablet;
- fluoride bevattende tandpasta: 1000-1500 mg F.kg⁻¹;
- spoelvlloeistoffen voor gebruik éénmaal per week: 1000 mg F.l⁻¹.

Preparaten met hoge F-concentraties:

- vloeistoffen voor lokale toepassing: 10.000 mg F.l⁻¹;
- gels voor lokale toepassing: 4000-6000 mg F.kg⁻¹.

- Veevoeder

Het F-gehalte in niet gecontamineerd veevoeder is gegeven in tabel 4.18. (Gezondheidsraad, 1981).

Tabel 4.18. Gemiddeld fluoridegehalte in veevoeder (mg.kg⁻¹ droge stof)

Veevoeder	Gehalte
Gras	15 *
Vlinderbloemigen (klaver, luzerne)	8
Bietenblad	9
(voeder)Bieten	2

* dit gehalte betreft Engels raaigras; andere grassoorten hebben een gehalte van veelal 1-5 mg/kg ds (Tesink, 1982)

In de omgeving van Sas van Gent (kanaalzone), het Sloegebied, het Rijnmondgebied en in de omgeving van Delfzijl en van Dordrecht worden (minimaal) maandelijks F-gehalten van gras bepaald. In alle gevallen wordt een verhoging van het F-gehalte in gras gemeten. In figuur 4.19. is het verloop van het F-gehalte in gras in de laatste jaren aangegeven. Duidelijk blijkt dat de gehalten in het voorjaar en de zomer lager zijn door het groeien van het gras in deze periode.

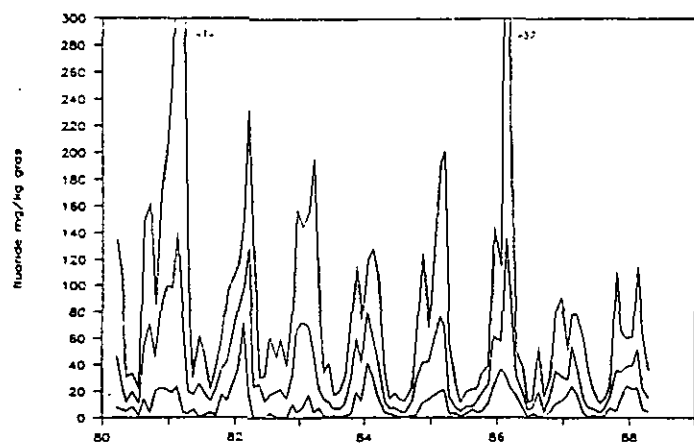
Door regen danwel beregening kan het F-gehalte van gras dalen daar het gedeponeerde fluoride voor een deel (varierende van enkele tot enige tientallen procenten) van het gras wordt afgespoeld. Daarentegen kan het F-gehalte van gras toenemen door gebruik van kunstmest. Bemesting met 4 kg poeder superfosfaat 18% (1,7 gew.% F) per ha en met 12 kg diammoniumfosfaat (2,45 gew.% F) per ha resulteerde in een verhoging tot respectievelijk 1600 en ruim 500 mg F per kg droog gras. Mede onder invloed van het optreden van regenbuien daalde het gehalte in 2-3 weken tot het niveau van voor de bemesting (onderzoek uit 1964; Tesink, pers. med.).

In de kanaalzone bij Sas van Gent en het Sloegebied zijn voor veevoeder en grond in 1983 de gehalten gemeten (tabel 4.19.).

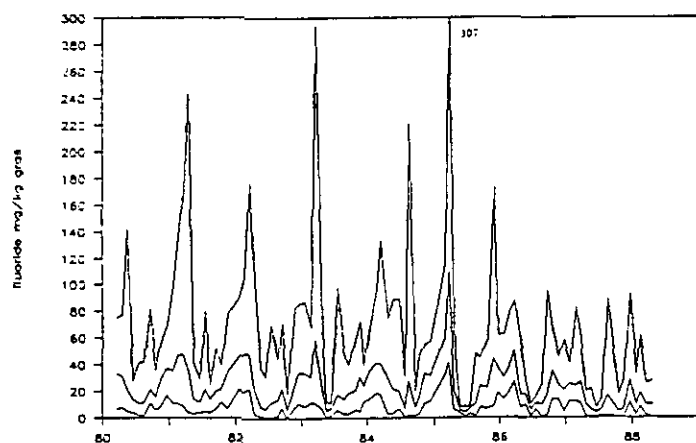
Tabel 4.19. Fluoride-concentraties in veevoeder en grond (mg.kg^{-1} droge stof) in 1983 bij veebedrijven in de kanaalzone bij Sas van Gent en in het Sloegebied

Gewas	Kanaalzone	Sloegebied
Hooi	4 - 18	1 - 37
Luzerne		3 - 13
Bonen-, erwten-, gerstestro	4 - 10	2 - 17
Maïskuil		9
Gras kuil	17	7 - 152
Vers bietenblad		8 - 72
Bietenbladkuil	42 - 72	33 - 173
Grond	188 - 310	205 - 512

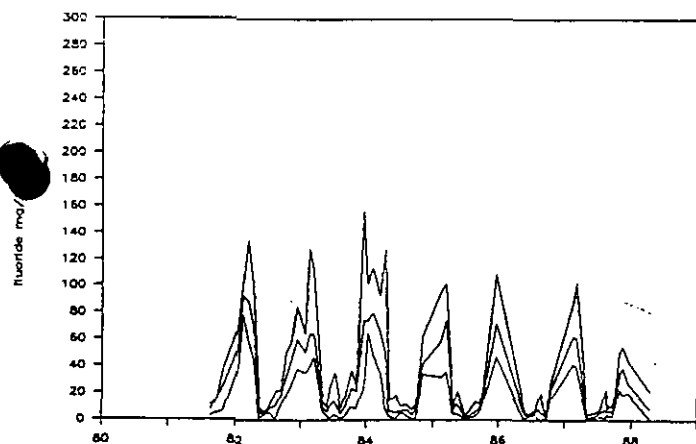
SLOE



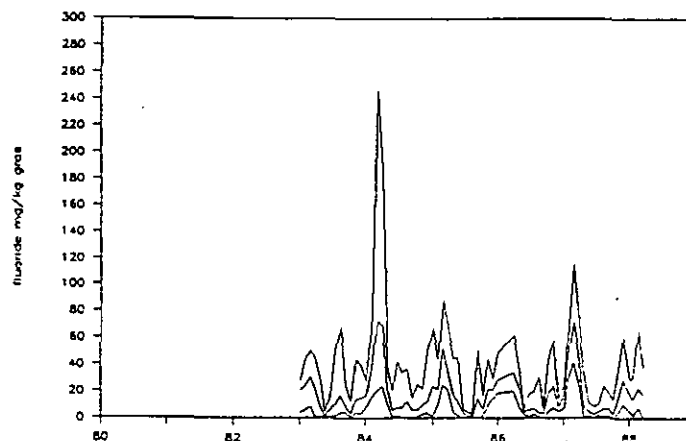
SAS VAN GENT



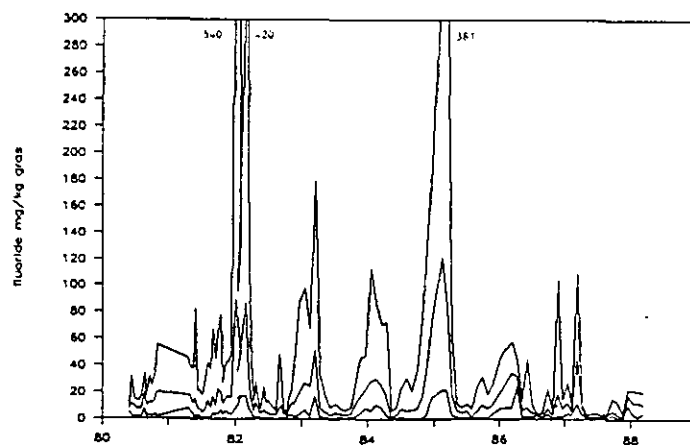
RIJNMOND



DELFTZIJL



DORDRECHT



Figuur 4.19. Het verloop van het fluoride-gehalte ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ droge stof) in gras in gebieden met emissiebronnen. Per gebied is het gemiddelde, maximum en minimum gehalte gegeven

4.3. BLOOTSTELLINGSNIVEAUS

4.3.1. De mens

- Voeding

De blootstelling van de mens via voeding is gegeven in tabel 4.20. De gemiddelde dagelijkse consumptie van voedsel is gebaseerd op cijfers van het Ministerie van Landbouw en Visserij (betreffende de consumptie van voedingsmiddelen, 1970-1977).

Tabel 4.20. Gemiddelde dagelijkse consumptie van voedingsmiddelen, het F-gehalte hierin en de gemiddelde dagelijkse F-inname

Levensmiddel	Dagelijkse consumptie (g)	F-gehalte (mg.kg^{-1})	F-inname (mg.dag^{-1})
Graanprodukten	161	0,6 - 1	0,10 - 0,16
Aardappelen	165	0,1 - 0,4	0,02 - 0,07
Groenten	157	0,1 - 1,8*,**	0,02 - 0,28
Thee.	350	0,5 - 2,4	0,18 - 0,84
Bier	235	0,2	0,47
Wijn	26	0,06 - 6	0,16 - 1,56
Vlees	150	0,22 - 1*	0,03 - 0,15
Melk (produkten)	420	0,05 - 0,49	0,02 - 0,21
Vis	16	4,6 - 30*	0,07 - 0,48
Eieren	29	1,2	0,04 - 0,04
Overige (fruit etc.)	349	0,1 - 2****	0,04 - 0,70
Totaal			1,2 - 5,0

* : buitenlandse gegevens (mg.kg^{-1}): groenten 6,4; vlees 0,2-10,1; vis 84,5 (McClure, 1949)

** : gecontamineerde gebieden in Nederland (mg.kg^{-1} vers produkt): boerekool 40; andijvie 5,5

*** : F-gehalte in "overige" is een geschatte waarde

De inname door voedsel is volgens de Gezondheidsraad (1981) 0,5 mg per dag, volgens de Nota fluoridering drinkwater (1973) 0,4 mg per dag en volgens CIVO (1976-1981)(Staarink en Hakkebrak, 1987) tot 3 mg F in 24-uurs voedingen. De in dit document gehanteerde gegevens geven echter een aanwijzing dat dit niveau aanzienlijk hoger kan liggen.

- Drinkwater

Een gemiddeld drinkwatergebruik van $1,65 \text{ l.dag}^{-1}$ (excl. thee) leidt tot een blootstelling van 0,03-0,68 mg per dag. De Gezondheidsraad (1981) gaat uit van een dagelijkse inname via drinkwater van 0,5 mg F.

- Tandheelkundige preparaten

Voor inname van fluoriden via tandpasta wordt geschat dat er 10% inname plaats vindt bij een dagelijks verbruik van 2,25 g tandpasta. Voor de inname wordt dan berekend 0,2-0,3 mg F per dag.



Fluor in tandheelkundige preparaten: bewuste verhoging van de F-inname door de mens (foto RIVM)

Eikman et al. (1960) vermelden een inname van tandpasta door volwassenen van 6-12% bij gebruik van 1-2 g per dag. De berekende F-inname is dan 0,06-0,36 mg per dag. Bij 7% van een groep kinderen werd inslikken van 1-2 g tandpasta per dag waargenomen, hetgeen resulteert in een belasting van 1-3 mg F per dag. Bij gebruik van 2 fluortabletjes per dag door kinderen is de inname 0,5 mg F per dag.

De Gezondheidsraad (1981) rekent met een extra inname door kinderen via tabletjes en tandpasta van 1 mg F per dag. De mate van blootstelling door gebruik van andere tandheelkundige preparaten is onbekend (zie par. 4.2.4.).

Bij een dagelijkse consumptie door baby's van 0,8 kg babyvoedsel is de inname 0,03-0,17 mg F per dag.

- Lucht

Binnenlucht

In par. 4.2.3. is melding gemaakt van gemiddeld $0,02 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ bij gebruik van een houtconserveringsmiddel in huis. De maximale inhalatoire inname, uitgaande van 12 m^3 ademlucht per dag, wordt berekend op $0,2 \text{ mg F}$ per dag. Op de werkplek kan dit tot een factor 100 hoger liggen.

Buitenlucht

De jaargemiddelde inname via buitenlucht (mg F per dag) is landelijk ($12 \times 0,07 \mu\text{g} \rightarrow 0,0008$, regionaal ($12 \times 0,12\text{-}0,18 \mu\text{g} \rightarrow$) ca. $0,001\text{-}0,002$ en rondom bronnen ($12 \times 0,3\text{-}0,6 \mu\text{g} \rightarrow$) ca. $0,004\text{-}0,007$. De maximale maand- en daggemiddelde waarden liggen resp. ca. een factor 2 en 5-8 hoger.

- Totale humane blootstelling

Uit tabel 4.21. blijkt dat de blootstelling van de mens ligt tussen 1,4 en 6,0 mg F per dag en voornamelijk bepaald wordt door de bijdrage via voedsel.

Tabel 4.21. Blootstelling van de mens aan fluoriden in Nederland

Route	Inname (mg F/dag)	Bijdrage (%)
Voeding	1,15 - 4,96	80 - 85
Drinkwater	0,03 - 0,68	5 - 10
Lucht	< 0,01	< 1
Tandpasta	0,2 - 0,3	5 - 15
Totaal	1,4 - 6,0	

De inname door kinderen is lager door een lager voedselgebruik dan volwassenen, met name van wijn, en hoger door het inslikken van tandpasta en het toedienen van fluortabletjes (toename tot $3,5 \text{ mg F}$ per dag).

Uit onderzoek in Borssele in 1973 (Biersteker en Zielhuis, 1974) bleek dat:

- een derde van de kinderen fluortabletten slikt;
- een derde deel poetst met fluorhoudende tandpasta;
- twee derde van de gezinnen regelmatig groente eet uit eigen tuin.

Daar het hier een risicogebied betreft en de gegevens 15 jaar oud zijn wordt echter aangenomen dat dit blootstellingspatroon niet representatief is voor de Nederlandse situatie anno 1988.

4.3.2. Aquatisch leven

Met betrekking tot waterorganismen zijn de concentraties in water van belang. De concentraties in zoet water variëren van 0,01-1,3 mg.l⁻¹. In het Zeeuwse polder water en in het Kanaal Terneuzen-Gent zijn echter waarden gemeten van 1,5-6 mg.l⁻¹. In het mariene milieu is de F-concentratie 1,3 mg.l⁻¹.

4.3.3. Terrestrisch leven

Een indicatie voor het verschil in orale blootstelling van rundvee in niet-gecontamineerde gebieden en gecontamineerde gebieden is gegeven in tabel 4.22. Naar schatting gaat het in de 5 probleemgebieden om ca. 2000 stuks rundvee, waarvan 1000 in het Rijnmondgebied en 100-200 in elk overig gebied. Voor de omrekening van de jaargemiddelde gehalten in gras(kuilgras), hooi en overige bestanddelen naar maandgemiddelde gehalten zijn de maandgemiddelde gehalten gedeeld door een factor 1,9 welke is afgeleid uit de verhouding van de normen in tabel 1.9. In het kader van onderhavig basisdocument werd een oriënterend onderzoek verricht naar het absorptiepercentage uit gronddelen (Van den Berg et al., 1988). Uit de simulatie-experimenten kon worden afgeleid dat maximaal (bij pH 2 en 35 °C) 40 mg F.kg⁻¹ grond beschikbaar is en dat geen significante verschillen optraden als gevolg van variatie in bodemtype en tijd, en dat dit niveau betrekkelijk onafhankelijk is van de totaalgehalten in de grond.

Uit tabel 4.22. blijkt dat het verschil in hoeveelheid opgenomen fluoride, in niet en wel F-gecontamineerde gebieden, ca. een factor 3 bedraagt. Gedurende de stalperiode ligt de opgenomen hoeveelheid ca. een factor 2 lager dan in de weideperiode; door beweiding tijdens de winter kan de opgenomen hoeveelheid toenemen met 25-50%. Op basis hiervan zou geconcludeerd kunnen worden dat het interne blootstellingsniveau bij beweiding in de winter door het basisvoeder aan kuilgras en hooi niet hoger zal liggen dan in de zomerperiode.

Een andere situatie doet zich voor bij in het wild levende dieren, met name herkauwers als herten en reeën, welke 's winters wel afhankelijk zijn van de natuurlijke vegetatie als voedingsbron. Veelal treedt daarbij bovendien begrazing op langs de bosranden, waar de depositie en daarmee het gehalte van de vegetatie relatief hoog is. De geconsumeerde vegetatie kan daarbij een ander accumulatie-verloop vertonen dan gras (zie hfdst.3 en 5). Het is

echter onbekend in hoeverre dergelijk wild in de nabijheid van de bronnen voorkomt. Wel zijn in gebieden met relatief hoge F-concentraties bij in het wild levende dieren hogere F-gehalten aangetroffen dan in niet verontreinigde gebieden.

Tabel 4.22. Opname van fluoriden via orale blootstelling (maandgemiddelde) van adulte koeien in niet-gecontamineerde (n.g.) gebieden en gecontamineerde gebieden (g.) (gemiddelde waarden)

Soort voeding	Consumptie (kg d.s./dag)	Gehalte (mg/kg d.s.)		Adsorptie (%)	Opname (mgF/dag)	
		n.g.	g.		n.g.	g.
<u>Weide-periode (15/4-1/11)</u>						
Gras	13	5	25	95	62	309
Krachtvoer (fosfaat- houdende mineralen)	3	30	30	50	45	45
Water	60	0,25	2	100	15	120
Gronddelen	1	niet van belang (zie tekst)			40	40
Totaal ca.					160	515
<u>Stal-periode (1/11-15/4)</u>						
Kuilgras, hooi	14,5	4	20	95	55	275
Krachtvoer	1,5	30	30	50	22	22
Water	50	0,2	0,2	100	10	10
Totaal ca.					85	305
<u>Beweiding tijdens stalperiode</u>						
Kuilgras, hooi	13	4	20	95	49	247
Krachtvoer	1,5	30	30	50	22	22
Gras	1,5	5	50	95	7	71
Gronddelen	1	niet van belang (zie tekst)			40	40
Water	50	0,2	0,2	100	10	10
Totaal ca.					130	390

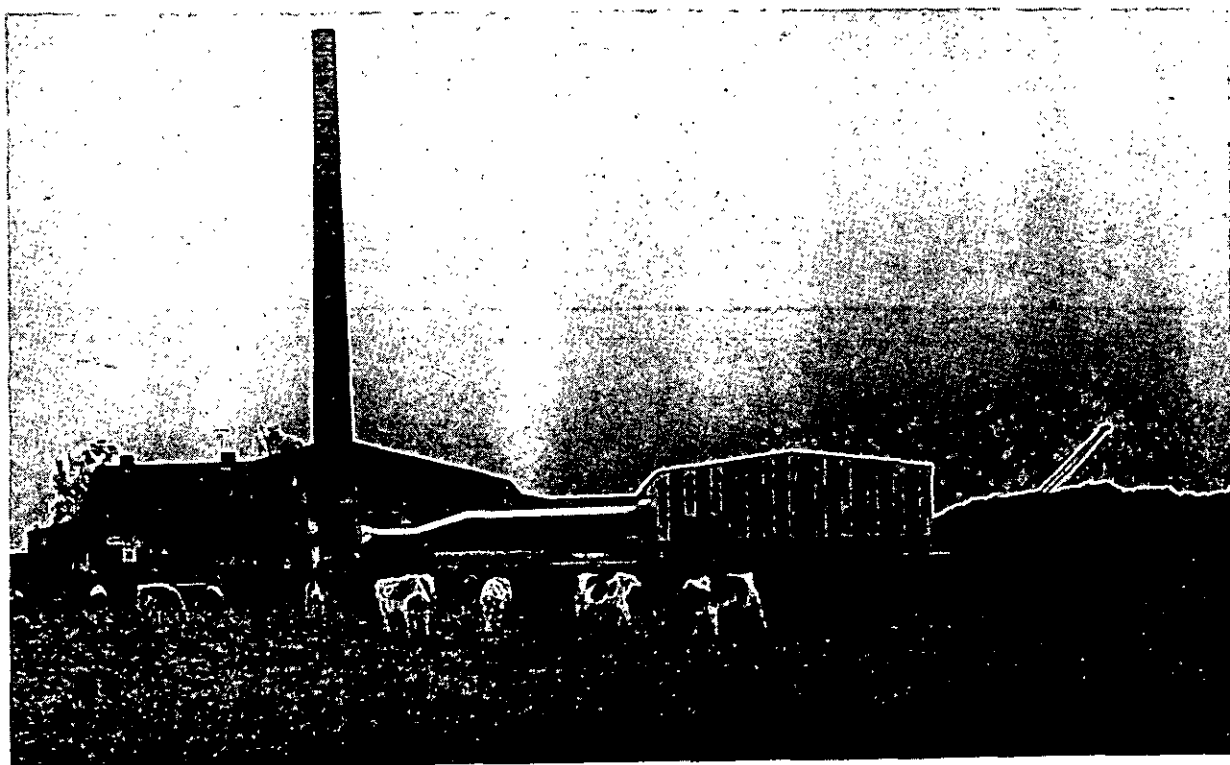
4.4. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Door de verschillende verschijningsvormen van fluoriden is een groot aantal analysemethoden ontwikkeld. Afhankelijk van de gekozen methode wordt het totaal fluoride, het labiele, het wateroplosbare, het gasvormige, het deeltjesvormige, of combinaties (biomonitoring) bepaald. Bij de meest toegepaste methode wordt na eventuele opwerking de ion-selectieve fluoride-electrode toegepast. Door deze variaties in mogelijkheden zijn de concentraties in de verschillende compartimenten (zoals weergegeven in tabel

4.22.) niet geheel vergelijkbaar. Concentraties in lucht groter dan $0,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ zijn goed meetbaar.

De mens krijgt fluoride voornamelijk (ca. 80-85%) via de voeding binnen. De spreiding hierin bedraagt ca. 1,2-5,0 mg F per dag. Door drinkwater kan de inname verhoogd worden met 0,03-0,7 mg F per dag, via de inhalatoire route met minder dan 0,01 mg F per dag. Door gebruik van tandpasta en andere tandheelkundige preparaten kan de inname verhoogd worden.

Het blootstellingsniveau is voor de meeste waterorganismen gelijk te stellen aan de concentratie in het oppervlaktewater (zie tabel 4.23.); uitsluitend toppredatoren kunnen onderhevig zijn aan enigszins hogere blootstellingsniveaus als gevolg van bioaccumulatie van fluoride in voedsel-organismen. Voor terrestrische organismen is het blootstellingsniveau veel sterker gekoppeld aan de soort. De blootstellingsniveaus verschillen per seizoen: in de zomerperiode is de belasting voor waterorganismen relatief hoger (door verlaagd debiet), maar voor terrestrische herbivoren relatief lager (door groeiverdunning) dan in de winter. Voor koeien wordt de fluoride-opname in weinig belaste gebieden geschat op 85-160 mg per dag; in gebieden met een hoge F-belasting ligt dit ruwweg maximaal op 300-500 mg per dag.



Koeien grazend nabij een steenfabriek (foto RIVM)

Tabel 4.23. Indicatieve samenvatting van fluoride-niveaus in bodem, water, lucht en voeding in Nederland

<u>Bodem</u>					
-klei	80 - 700	mg.kg^{-1}	d.s.	(totaal F)	
	25 - 45	mg.kg^{-1}	d.s.	(pH 2 extraheerb.)	
	3 - 4	mg.kg^{-1}	d.s.	(pH 7 extraheerb.)	
-zand	60	mg.kg^{-1}	d.s.	(totaal F)	
	27	mg.kg^{-1}	d.s.	(pH 2 extraheerb.)	
	6	mg.kg^{-1}	d.s.	(pH 7 extraherb.)	
-grondwater	0,07- 0,13	mg.l^{-1}		(W.Duitsland)	
<u>Water</u>					
-zeewater	1,3	mg.l^{-1}			
-zoetwater					
natuurlijk	0,01- 0,3	mg.l^{-1}			
Rijn (takken)	0,2	mg.l^{-1}			
Maas, Westerschelde	0,2 - 6	mg.l^{-1}			
sloten (belaste geb.)	1,5	mg.l^{-1}			
<u>Lucht</u>					
-concentratie					
landelijk	0,04- 0,1	$\mu\text{g.m}^{-3}$		(HF)	
regionaal	0,1 - 0,2	$\mu\text{g.m}^{-3}$			
lokaal - jaargem.	0,1 - 2	$\mu\text{g.m}^{-3}$		(berekend)	
-maandgem.	0,2 - 1,0	$\mu\text{g.m}^{-3}$		(gemeten)	
-daggem.	0,5 - 5,0	$\mu\text{g.m}^{-3}$		(gemeten)	
-depositie					
landelijk	31	mol.ha^{-1}	.jaar ⁻¹		
regionaal	31 - 60	mol.ha^{-1}	.jaar ⁻¹		
lokaal	31 - 400	mol.ha^{-1}	.jaar ⁻¹		
<u>Overig</u>					
-voeding	0,2 - 30	mg.kg^{-1}	d.s.		
-drinkwater	0,02- 0,4	mg.l^{-1}			
-gras (onbelast gebied)	1 - 10	mg.kg^{-1}	d.s.		
-gras (belast gebied)	10 - 150	mg.kg^{-1}	d.s.		

5. EFFECTEN

De gegevens in paragrafen 5.1. (humane toxiciteit) en 5.2. (ecotoxiciteit) vormen een samenvatting van een achtergrondrapport over de effecten van fluoriden. Dit rapport, dat tevens de verwerkte referenties met betrekking tot deze paragrafen bevat, is als aparte bijlage toegevoegd (Janssen et al., 1988).

De verwerkte gegevens met betrekking tot effecten op gewassen en vee (5.3.) en effecten op materialen en wereldschaal (5.4.) zijn volledig opgenomen in dit basisdocument zelf, met uitzondering van een concept-publicatie betreffende de afleiding van atmosferische F-concentraties uitgaande van F-concentraties in gras, die in de bijlage is opgenomen (Van der Eerden, 1988).

5.1. HUMANE TOXICITEIT

5.1.1. Metabolisme

De mate van absorptie via de orale en inhalatoire route hangt af van de vorm waarin het fluoride voorkomt. Wateroplosbare vormen (NaF, HF) worden vrijwel volledig opgenomen. Bij moeilijk oplosbare vormen liggen de absorptieniveaus aanzienlijk lager. Voor de biologische beschikbaarheid dient rekening te worden gehouden met de verhoogde oplosbaarheid van fluorideverbindingen in de maag als gevolg van de hoge zuurgraad (pH = 1-3) ter plekke. In totaal absorbeert de mens minstens 45% van het in voedsel aanwezige fluoride, maar de absorptie kan ook oplopen tot 100%.

Bloed is het transportmedium voor fluoride. Bij langdurige inname via het drinkwater is bij concentraties tot ongeveer 10 mg.l^{-1} de F-concentratie in het plasma vrijwel gelijk aan die in het drinkwater. Na opname in het lichaam wordt een deel ingebouwd in skelet en tanden. De opslagcapaciteit in deze weefsels is groot. De inbouw in het skelet en tanden doet zich bij kinderen in veel sterkere mate voor dan bij volwassenen. Na beëindiging van de blootstelling treedt langzame mobilisatie uit het skelet, en waarschijnlijk ook uit de tanden, op. Uitscheiding vindt plaats in urine, feces en zweet. De belangrijkste uitscheidingsroute is de urine. Bij langdurige inname via het drinkwater in concentraties tot 10 mg.l^{-1} is de F-concentratie in urine vrijwel gelijk aan die in het drinkwater. In de

nieren verloopt de uitscheiding via glomulaire filtratie, gevolgd door onvolledige reabsorptie in de niertubuli. Personen met een chronische nierfunctiestoornis hebben een verminderd uitscheidingsvermogen voor fluoride. In de feces vindt naast uitscheiding van niet-geabsorbeerd fluoride waarschijnlijk ook enige excretie plaats van geabsorbeerd fluoride. In zweet worden gewoonlijk slechts enkele procenten van de opgenomen hoeveelheid uitgescheiden, maar bij sterke transpiratie kan dit oplopen tot ongeveer 30%.

5.1.2. Effecten op proefdieren

De beschikbare dierexperimentele toxiciteitsgegevens geven slechts een fragmentarisch beeld van de dosis-effectrelatie voor de toxische werking (oraal en inhalatoir) van anorganische fluoriden. [Proefdierstudies gericht op effecten in specifieke organen worden, indien deze ondersteunende informatie leveren voor vergelijkbare effecten bij de mens, niet in het onderstaande behandeld maar in 5.1.3.: "Effecten op de mens"].

Gasvormige fluoriden (F_2 , HF, SiF_4) hebben een sterk irriterende (etsende) werking op huid, neusslijmvliezen en longen. De LC50-waarden in de rat voor HF en F_2 bij expositie gedurende 60 minuten bedragen respectievelijk 1070 en $287 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (respectievelijk 1016 en $143 \text{ mg F} \cdot \text{m}^{-3}$). De orale LD50-waarden voor NaF in muis en rat variëren van 32 tot $52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ lichaamsgewicht (14 tot $23 \text{ mg F} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Volwaardige subacute of (semi)chronische toxiciteitstudies via de orale of inhalatoire route ontbreken. De beschikbare carcinogeniteitsstudies zijn te beperkt voor een evaluatie van de mogelijke carcinogeniteit in proefdieren. In de Verenigde Staten is in het kader van het "National Toxicology Program" een orale carcinogeniteitsstudie met NaF in uitvoering waarvan het resultaat waarschijnlijk in 1988 zal worden gepubliceerd.

Mutageniteitsgegevens zijn in ruime mate voorhanden. In vrijwel alle gevallen betreft het onderzoek uitgevoerd met NaF. Voor andere anorganische fluorverbindingen zijn de gegevens zeer schaars of ontbreken geheel. Met NaF werd in bacteriën en Drosophila sp. geen mutageen effect gevonden. In zoogdiercellen in vitro induceert NaF chromosoomafwijkingen, echter alleen bij cytotoxische concentraties $\geq 10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($4,5 \text{ mg F} \cdot \text{l}^{-1}$).

In in vitro-toetsen met NaF op genmutaties en DNA-schade of SCE's ("sister chromatid exchanges") werd in diverse toetsen vanaf $30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($13,5 \text{ mg F} \cdot \text{l}^{-1}$) een effect gevonden; bij deze concentraties trad ook duidelijke

cytotoxiciteit op. In verschillende in vivo-studies naar chromosoom-afwijkingen in muizen werd geen effect gevonden. De beschikbare in vivo-toetsen op DNA-schade of SCE's waren eveneens negatief. Geconcludeerd kan worden dat NaF in vitro-systemen bij hoge, cytotoxische concentraties genetische schade kan veroorzaken. Het werkingsmechanisme van fluoride onder deze condities is niet duidelijk. Er zijn aanwijzingen dat fluoride, dat een remmende werking heeft op vele enzymen, interfereert met het DNA-metabolisme. Er is geen reden om te verwachten dat er DNA-interactie optreedt onder fysiologische omstandigheden, ook niet bij een relatief hoge blootstelling aan fluoride. Het optreden van genetische schade lijkt derhalve niet relevant in reële blootstellingssituaties.

Experimenten gericht op het bepalen van de teratogeniteit en reproductietoxiciteit zijn schaars. Adequate proeven in gangbare proefdiersoorten ontbreken.

Reproductiestudies in vogels lieten toxische effecten zien bij zowel de jongen als bij ouderdieren, bij concentraties $\geq 40 \text{ mg F.kg}^{-1}$ voer. Bij rundvee is een verminderde kalverproductie gevonden bij F-concentraties in het drinkwater van 5 mg.l^{-1} en hoger (Volgens Tesink - persoonlijke mededeling - is dit effect niet bekend in de Nederlandse veterinaire praktijk). Bij schapen is dit effect niet gevonden bij F-concentraties tot 20 mg.l^{-1} .

5.1.3. Effecten op de mens

- Acute effecten

Gasvormige fluoriden zijn sterk irriterend voor huid en longweefsel. Deze vorm van toxische werking neemt af in de volgorde: F_2 , HF, BF_3 , H_2SiF_6 . Zeer beperkte (voor wat betreft opzet én rapportage) studies met HF zijn uitgevoerd bij vrijwilligers. De expositieduur in de proeven was 1 tot 5 minuten. Concentraties vanaf 13 mg F.m^{-3} werden in deze proeven als "onverdraagbaar" ervaren (proefpersonen vroegen om beëindiging van de blootstelling); vanaf 40 mg F.m^{-3} trad duidelijk waarneembare irritatie van slijmvliezen op. Bij 2 mg F.m^{-3} was er waarschijnlijk nog een licht irritatie-effect. In een onderzoek uit 1967, eveneens met HF, werd bij $28,5 \text{ } \mu\text{g F.m}^{-3}$ een effect op de donkeradaptie van het oog gevonden, een effect dat zich bij gelijktijdige blootstelling aan $300 \text{ } \mu\text{g SO}_2.\text{m}^{-3}$ al voor bleek te doen bij $14 \text{ } \mu\text{g F.m}^{-3}$.

De acute orale toxiciteit varieert met de oplosbaarheid: slecht oplosbare calcium- en aluminiumzouten zijn minder toxisch dan beter oplosbare natrium-, kalium-, en magnesiumzouten. Voor goed oplosbare fluoriden worden laagste toxische doses opgegeven vanaf 1 mg F.kg^{-1} lichaamsgewicht.

- Chronische effecten

Effecten op tanden en skelet

Uit een groot aantal onderzoeken naar de relatie tussen F-gehalte in drinkwater en het voorkomen van cariës blijkt dat fluoride een preventieve werking heeft met betrekking tot tandbederf, een effect dat het sterkst optreedt bij kinderen. De beschermende werking doet zich voor vanaf een concentratie in het drinkwater van $0,5 \text{ mg F.l}^{-1}$ en neemt concentratieafhankelijk toe tot 2 mg F.l^{-1} . Vanaf $1,5$ tot 2 mg F.l^{-1} doen zich de symptomen van tandfluorose voor als gevolg van te hoge F-opname in het tandemail bij de vorming daarvan. Tandfluorose kenmerkt zich door witte vlekken in het tandemail die, in ernstigere vormen, verkleuren tot geel- tot donkerbruin. Het minderwaardige email staat aan verhoogde slijtage bloot zodat de tandpulpa (bijna) bloot komt.

Een te hoge orale fluoride inname kan ook fluorose van het skelet tot gevolg hebben waarbij zich een afwijkende botstructuur ontwikkelt en het optreden van benige aangroeisels mogelijk is. De maximale dagelijkse inname bij langdurende blootstelling zonder gevaar voor botfluorose bedraagt 5 mg . In niet-tropische gebieden zijn geen gevallen van botfluorose (geen klinische symptomen) gerapporteerd bij F-concentraties in het drinkwater kleiner dan 4 mg.l^{-1} .

In gebieden met een gematigd klimaat, zoals Nederland, is 1 mg F.l^{-1} drinkwater een optimale concentratie: deze concentratie biedt bescherming tegen cariës zonder fluorose van botten of tanden te veroorzaken (voor warmere klimaatsoorten zal de optimale concentratie lager zijn vanwege de grotere drinkwaterconsumptie).

Carcinogeniteit, teratogeniteit en reproductie toxiciteit

In een groot aantal epidemiologische studies, uitgevoerd in een verscheidenheid aan landen, is onderzocht of er een verband bestaat tussen het voorkomen van kanker en expositie aan fluoriden via het drinkwater. De resultaten van deze studies wijzen niet op een carcinogene werking. Ook de resultaten van de (minder talrijke) epidemiologische studies gericht op het

voórkomen van een teratogene werking waren negatief. De beschikbare studies over beroepsmatige expositie leveren onvoldoende bewijs voor een ongunstig effect voor wat betreft carcinogeniteit en reproductie toxiciteit.

Effecten op de ademhalingswegen

Adequate chronische toxiciteitstudies via de inhalatoire route ontbreken. De laagste gerapporteerde effectconcentratie bij mensen werd gevonden in een studie onder werknemers in een aluminiumsmelterij: bij $500 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ totaal-F (opgesplitst: $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ gasvormig en $300 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ als stof) was er een effect op de longfunctie. Een storende factor in deze waarneming is echter de gelijktijdige aanwezigheid van CO_2 , SO_2 en benzo[a]pyreen, in gemiddelde concentraties van respectievelijk $11 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ en $3,5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Effecten op de schildklier

De beschikbare humane gegevens wijzen niet op een nadelig effect. Het in een recent beperkt proefdieronderzoek gevonden effect vormt vooralsnog onvoldoende reden om van deze conclusie af te wijken.

Effecten op de nieren

In dierexperimenten doen zich bij hoge orale doseringsniveaus ($22,5 \text{ mg F} \cdot \text{kg}^{-1}$ lichaamsgewicht, acuut; 22 en $100 \text{ mg F} \cdot \text{l}^{-1}$ drinkwater, semichronisch onderzoek met respectievelijk muizen en ratten) histopathologische nierafwijkingen voor. De beschikbare gegevens zijn te beperkt voor het stellen van een "no-effect-level" voor dit effect. Uit de beschikbare proeven in mensen is geen eenduidige conclusie te trekken.

Effecten bij nierpatiënten

Personen met nierinsufficiëntie hebben een geringere fluoride-uitscheiding dan normaal en lopen bijgevolg een verhoogd risico bij chronische inname. In een beperkt onderzoek is gepoogd deze grotere gevoeligheid te kwantificeren. Personen met nierinsufficiëntie bleken eenzelfde F-retentie te bereiken als gezonde personen bij orale opnameniveaus welke een factor 3,25 lager liggen.

Effecten bij omwonenden van fluoride-emitterende bedrijven

Diverse onderzoeken richtten zich op het vóórkomen van effecten bij omwonenden van F-emitterende bedrijven. In slechts enkele van de onderzoeken werden blootstellingsconcentraties gemeten. In Russisch onderzoek was bij kinderen de frequentie van afwijkingen in de luchtwegen verhoogd bij F-concentraties variërend van 98 tot 485 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; in de onderzoeksresultaten wordt niet aangegeven of deze concentraties betrekking hebben op gasvormig dan wel op totaal-fluoride.

In een beperkt Nederlands onderzoek werd er bij kinderen wonend in de buurt van een HF-emitterend bedrijf geen effect in longfunctietoetsen gevonden bij gemeten concentraties (4-uursgemiddelden) gasvormig fluoride variërend van 3 tot 16 $\mu\text{g F} \cdot \text{m}^{-3}$.

5.2. ECOTOXICITEIT

5.2.1. Aquatische organismen

- Accumulatie

Fluoride wordt door waterdieren geaccumuleerd, zowel bij achtergrond- als verhoogde concentraties.

Bij verhoogde F-concentraties accumuleren waterplanten fluoride alleen in significante mate (ten opzichte van het achtergrondniveau) wanneer het blootstellingsniveau minimaal 10 tot 50 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ is. De beperkt beschikbare gegevens over F-gehalten in planten bij verhoogde F-concentraties in het water (10 tot 50 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) resulteren in BCF-waarden [bioconcentratiefactor, gedefinieerd als de concentratie in het organisme : de concentratie in het water] variërend van < 1 tot 7,5.

De beperkt beschikbare gegevens over F-gehalten in dieren (schaaldieren, vissen) bij verhoogde F-concentraties in het water (tot 50 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) resulteren in overeenkomstige BCF-waarden, op basis van het versgewicht-gehalte van gehele organismen. Wanneer de BCF-waarden berekend worden op basis van het droog asgewichtgehalte, dan variëren deze van 50 tot 150. Fluoride wordt voornamelijk geaccumuleerd in het in- of uitwendig skelet. Spierweefsel bevat over het algemeen het laagste F-gehalte. Toch kan in spierweefsel van sommige waterdieren een relatief hoog (ten opzichte van het gemiddelde gehalte in voeding) F-gehalte opgebouwd worden. Bijvoorbeeld, in 12 tot 13 weken durende accumulatiestudies met krabben

(schaaldieren) werden in het ook voor mensen eetbare spierweefsel F-concentraties van $10-20 \text{ mg.kg}^{-1}$ gevonden, op basis van het versgewicht, bij blootstellingsconcentraties van $10-30 \text{ mg.l}^{-1}$ zeewater.

Mosselen blijken aanzienlijk meer fluoride te accumuleren bij blootstelling aan "niet-opgelost" fluoride (CaF_2 ; fosforgips) dan bij blootstelling aan "opgelost" fluoride (NaF).

Gegevens over de overdracht binnen voedselketens zijn nauwelijks voorhanden. De gegevens wijzen niet op biomagnificatie [accumulatie in voedselketens] van enige betekenis.

Concluderend kan worden gesteld, dat er geen belangrijke mate van accumulatie te verwachten valt bij verhoogde F-concentraties (tot ca. 50 mg.l^{-1}) in het aquatisch milieu.

- Toxiciteit voor zoetwaterorganismen

Van de abiotische factoren "hardheid" en "temperatuur" is kwalitatief een eenduidige invloed op de toxiciteit van fluoride voor verschillende waterdieren (schaaldieren, vissen) gevonden. De toxiciteit is evenredig met de temperatuur en omgekeerd evenredig met de hardheid. Vanwege de soortspecifieke verschillen kan geen algemeen geldende kwantificering van het effect van deze parameters worden gegeven. De meeste gegevens over de invloed van hardheid en temperatuur hebben betrekking op kortdurende toetsen: gevonden LC_{50} -waarden verschillen meestal slechts een factor 2-3 in afhankelijkheid van één van beide parameters. De invloed van de hardheid lijkt het grootst in relatief zacht water, met een hardheid tot ca. 50 mg.l^{-1} (als CaCO_3).

Tenzij anders vermeld zijn de navolgende gegevens gebaseerd op nominale, totaal F-concentraties. De concentraties zijn uitgedrukt in de hoeveelheid aanwezig fluoride (mg F.l^{-1}).

Toxiciteit bij kortdurende blootstelling

"Single-species" toetsen met het goed oplosbare natriumfluoride als toetstof hebben geresulteerd in 48-96 uren $\text{L(E)}\text{C}_{50}$ -waarden van 43-460 mg F.l^{-1} voor algen, schaaldieren en vissen. Toetsen met ammoniumfluoride en natriumhexafluorsilicaat resulteerden in LC_{50} -waarden van dezelfde orde van grootte. Met cryoliet en F-bevattend effluent zijn LC_{50} -waarden van 2,7-5,4 mg F.l^{-1} gevonden; de hogere mate van toxiciteit van deze verbindingen (op basis van de F-concentratie) wordt zeer waarschijnlijk veroorzaakt door de aanwezigheid van aluminium respectievelijk (een) andere stof(fen).

Toxiciteit bij langdurende blootstelling

"Single-species" toetsen uitgevoerd met natriumfluoride resulteerden in NOEC- en MATC-waarden van 3,7-370 mg F.l⁻¹ voor algen, protozoën, raderdiertjes, schaaldieren en amphibiën. Voor vissoorten zijn geen NOEC- [no-observed-effect-concentration] of MATC- [maximum-acceptable-toxicant-concentration] waarden beschikbaar. Ten opzichte van de beschikbare NOEC-waarden relatief lage effectconcentraties (0,45-8,5 mg F.l⁻¹) zijn met name gevonden in toetsen die uitgevoerd werden in zeer zacht water met een hardheid beneden de 20 mg.l⁻¹ (als CaCO₃).

Veldwaarnemingen

Veldgegevens zijn niet beschikbaar, met uitzondering van een melding dat in oppervlaktewateren met F-concentraties tot 14 mg.l⁻¹ "gezonde" forelpopulaties zijn aangetroffen. Nadere gegevens, bijvoorbeeld over de parameters, de geanalyseerde fractie (opgelost, totaal) en over de hardheid van deze wateren, ontbreken. Er wordt ook niet vermeld of de voornoemde concentraties de maximaal gemeten concentraties zijn, of dat het hier om gemiddelde waarden gaat.

- Toxiciteit voor mariene organismen

Toxiciteit bij kortdurende blootstelling

"Single-species" toetsen met natriumfluoride resulteerden in 96-120 uren L(E)C50-waarden variërend van 10-500 mg F.l⁻¹ voor algen, weekdieren, schaaldieren en vissen. Er zijn slechts 5 L(E)C50-waarden beschikbaar. Toetsen met ammoniumfluoride en natriumhexafluorsilicaat resulteerden in LC50-waarden van dezelfde orde van grootte.

Toxiciteit bij langdurende blootstelling

"Single-species" toetsen met natriumfluoride resulteerden in NOEC-waarden van 50-200 mg F.l⁻¹ voor algen (12 soorten), 60 mg F.l⁻¹ voor weekdieren (2 soorten) en 11 mg F.l⁻¹ voor schaaldieren. Voor twee soorten (schaaldieren respectievelijk weekdieren) werden effect-concentraties van 5 respectievelijk 10 mg F.l⁻¹ gevonden.

In langdurende toetsen met kunstmatige ecosystemen - één bestaande uit draadwormen, platwormen, ringwormen en schaaldieren, en één bestaande uit planten, schaaldieren en vissen - werden NOEC-waarden gevonden variërend van 4,1-5,9 mg.l⁻¹, gebaseerd op gemeten F-concentraties.

Veldwaarnemingen

Veldstudies laten zien dat zowel het aantal als de diversiteit van mariene organismen beïnvloed kunnen worden door effluent met relatief lage F-concentraties. Bruikbare gegevens over blootstellingsniveaus zijn echter niet voorhanden; het is bovendien onduidelijk in hoeverre andere effluentparameters zoals zuurgraad en/of de aanwezigheid van andere stoffen hierbij van invloed zijn geweest.

5.2.2. Terrestrische organismen

In dit onderdeel worden alleen gegevens met betrekking tot in het wild levende dieren behandeld. Voor gegevens betreffende landbouwhuisdieren en planten wordt verwezen naar paragraaf 5.3.

- Accumulatie

In gebieden met relatief hoge F-concentraties worden in zowel invertebraten als vertebraten significant hogere F-gehalten aangetroffen dan in niet-verontreinigde gebieden.

Gegevens met betrekking tot F-gehalten in invertebraten wijzen erop dat het voedsel hierbij een belangrijke rol speelt. In enkele veldstudies werden de laagste F-gehalten en de laagste "accumulatiefactoren" (in deze studies gedefinieerd als: gehalte in organisme uit verontreinigd gebied : gehalte in organisme uit controle gebied) gevonden voor herbivoren zoals sprinkhanen; de hoogste waarden werden gevonden voor bestuivers (bijen, hommels) en voor predatoren zoals spinnen. De relatief hoge F-concentraties in predatoren wijzen in de richting van biomagnificatie in voedselketens bestaande uit invertebraten, maar de gegevens zijn niet eenduidig.

Vertebraten accumuleren fluoride met name in skeletweefsel. Het gehalte in het skelet neemt toe met de leeftijd. De verdeling van fluoride in het skelet van in het wild levende hoefdieren is vergelijkbaar met die in andere zoogdieren.

In het skelet van uit verontreinigde gebieden afkomstige zoogdieren met symptomen van fluorose worden tot zo'n 100 maal hogere F-gehalten gevonden dan in dat van dezelfde zoogdieren afkomstig uit niet-verontreinigde gebieden. In gegevens met betrekking tot F-concentraties in het skelet van vogels en zoogdieren wordt dezelfde voedselafhankelijke trend gevonden als bij invertebraten: de laagste concentraties in herbivoren en enigszins hogere in omnivoren en carnivoren.

Op basis van de beschikbare gegevens lijkt biomagnificatie van fluoride van weinig betekenis in het terrestrisch milieu.

- Toxiciteit - experimentele gegevens

Verreweg de meeste beschikbare gegevens hebben betrekking op experimenten waarbij fluoride werd toegediend via het voer, meestal in de vorm van een goed oplosbare verbinding zoals natriumfluoride. De meeste onderzoeken zijn uitgevoerd met insecten.

In experimenten met insecten zijn (sub)lethale effecten gevonden vanaf 190 mg F.kg^{-1} voer danwel 45 mg F.l^{-1} voedingsoplossing. Het goed oplosbare natriumfluoride is toxischer dan slecht oplosbare verbindingen zoals calcium- en magnesiumfluoride. Door begassing met waterstoffluoride in plantenweefsel ingebouwd fluoride is minder toxisch dan fluoride in de vorm van een goed oplosbare verbinding. Dit is in overeenstemming met het feit dat vanuit plantenweefsel minder fluoride wordt geaccumuleerd.

In enkele experimenten waarin insecten gekweekt werden op planten die vooraf begast waren met waterstoffluoride, is de laagste F-concentratie in de plant die niet tot effecten leidde 200 mg.kg^{-1} drooggewicht. Concentraties vanaf 400 mg.kg^{-1} drooggewicht leidden tot nadelige effecten. Bij kortdurende blootstelling aan gasvormig waterstoffluoride was 6 mg F.m^{-3} lethaal voor bananevliegen. Bij langdurende blootstelling leidde $1,4 \text{ mg F.m}^{-3}$ tot nadelige effecten op de reproductie.

In een 6 weken durend experiment waarin natriumfluoride werd toegevoegd aan het drinkwater van Japanse kwartels werd geen effect gevonden op de sterfte, groei, skelet-parameters en eierschaal dikte bij 50 mg F.l^{-1} . Het experiment werden gestart met ééndagskuikens. In een 2 jaar durend voeder-experiment met herten van 4-6 maanden oud werden bij beide blootstellings-concentraties (25 en 50 mg F.kg^{-1} voeder nominaal; gemeten concentraties $44-50$ en $69-75 \text{ mg.kg}^{-1}$ voeder) effecten gevonden op het gebit en het skelet, en mogelijk op de gewichtstoename. Volgens de onderzoekers waren de gebitsafwijkingen meer, en de skeletafwijkingen minder duidelijk aanwezig dan verwacht werd op grond van voederexperimenten met rundvee. Het fluoride werd toegediend als natriumfluoride.

Een in enkele fokkerijen massaal optredende sterfte onder jonge vossen vanwege een verminderde melkgift van de moederdieren werd toegeschreven aan een F-gehalte in het voer van de moederdieren van $98-137 \text{ mg.kg}^{-1}$.

- Toxiciteit - veldgegevens

Uit veldstudies blijkt dat verhoogde F-concentraties in de lucht zowel kunnen leiden tot een afname als tot een toename van het aantal insecten. Bijen behoren tot de gevoeligste insecten, in overeenstemming met de relatief sterke mate van accumulatie.

In de omgeving van een aluminiumfabriek kwamen in een zone met F-concentraties boven de $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ nauwelijks huiszwaluwen voor in vergelijking met zones met concentraties van $60-100 \mu\text{g.m}^{-3}$ en beneden de $30 \mu\text{g.m}^{-3}$. Het is onduidelijk of deze concentraties betrekking hebben op totaal fluoride en ook, of er nog andere stoffen geëmitteerd werden. Enige andere vogelsoorten kwamen wel in dezelfde mate voor in alle drie de zones. In gebieden met relatief hoge F-concentraties van natuurlijke of antropogene oorsprong is het voorkomen van fluorose geconstateerd bij verschillende soorten zoogdieren (knaagdieren, mollen, hoefdieren). De bij in het wild levende hoefdieren gevonden afwijkingen van het gebit en het skelet komen in sterke mate overeen met de bij landbouwhuisdieren met fluorose gevonden afwijkingen.

De blootstelling van herbivore zoogdieren vindt voornamelijk plaats via ingestie van planten en drinkwater. Vanwege de in gebieden met aan fluorose leidende hoefdieren gevonden grote variatie in F-gehalten in vegetatie (traject $2,5-900 \text{ mg.kg}^{-1}$ drooggewicht; ongewassen) en water (traject $0,5-24 \text{ mg.l}^{-1}$) is het niet mogelijk om op basis van deze veldstudies niveaus vast te stellen waarbij wel of niet effecten gevonden worden. Hoewel er voldoende gegevens voorhanden zijn om een directe extrapolatie van gegevens afkomstig uit experimentele studies met landbouwhuisdieren naar in het wild levende herbivoren te rechtvaardigen, zijn er bij de laatstgenoemde groep gevallen van fluorose gevonden bij lagere F-gehalten in het skelet dan op grond van studies met landbouwhuisdieren verwacht werd. Uitgaande van een overeenkomstig accumulatiepatroon betekent dit, dat in het wild levende herbivoren gevoeliger (kunnen) zijn dan landbouwhuisdieren, op basis van het F-gehalte in het voeder. Deze grotere gevoeligheid is mogelijk het gevolg van de grote variatie in F-inname door in het wild levende dieren, in combinatie met de inwerking van andere, "stress" veroorzakende omgevingsfactoren.

5.3. EFFECTEN OP GEWASSEN EN VEE

5.3.1. (Cultuur)gewassen

Verreweg de meeste gegevens hebben betrekking op cultuurgewassen; gegevens met betrekking tot "wilde" planten zijn schaars.

- Opname en accumulatie

Opname vanuit de lucht

Planten nemen fluoriden in hoofdzaak op vanuit de lucht. In de lucht voorkomende fluoriden worden zowel via de huidmondjes als via de cuticula en epidermis opgenomen (Benedict et al., 1965; McCune et al., 1977). Het HF-molecuul kan makkelijker binnendringen dan het F-ion (Collet et al., 1969; Chamel en Garrec, 1977; Kronberger, 1983). Omdat zowel het bladoppervlak als de celsappen van een plant vrijwel nooit een lagere pH hebben dan 4 zijn F-verbindingen die alleen bij lagere pH's oplosbaar zijn niet relevant voor effecten op planten omdat ze niet worden opgenomen.

In verband met F-vergiftiging bij vee is de opname in gras relatief goed onderzocht (De Temmerman, 1984; Van der Eerden, 1986, 1988). De opname in gras vindt plaats tot een evenwichtsniveau dat over het algemeen binnen 24 uur wordt bereikt en recht evenredig is met de atmosferische F-concentratie. De afname van het F-gehalte in gras (Fg) vindt vooral plaats door verdunning door groei, maar verder ook door desorptie en afsterving. In een periode zonder regenval is de halfwaardetijd in gras in de zomer ca. 4 dagen en in de winter ca. 12 dagen. Regenval kan het gehalte in gras sterk doen dalen. Dit geldt niet alleen voor fluoriden die in deeltjes-vorm gedeponeerd zijn, maar ook voor de als gas gedeponeerde fluoriden. Bij andere plantesoorten dan gras is over het algemeen de opnamesnelheid geringer en de verblijftijd langer. Opmerkelijk is dat gevoelige plantesoorten minder fluoriden accumuleren dan ongevoelige soorten.

Opname vanuit de bodem

Uit een groot aantal onderzoeken blijkt dat planten fluoride ook kunnen opnemen via de wortels. De pH van de bodem is een belangrijke parameter voor de mate van opname: in verschillende onderzoeken is een negatief verband gevonden tussen het F-gehalte in planten en de pH van de bodem, althans, tot een pH van ca. 6,5. In verschillende onderzoeken werd nooit

een significant verband gevonden tussen het F-gehalte in gewassen en het gehalte aan totaal-F in de bodem; het F-gehalte in gewassen is soms wel gecorreleerd aan een bepaalde F-fractie in de bodem. Onder normale omstandigheden (zonder gebruik van een externe F-bron zoals een fosfaatmeststof of slib) is de beschikbaarheid van in de bodem aanwezig fluoride laag (Roorda van Eysinga, 1974; Hani, 1975; Davis, 1980). In een onderzoek waarin fresia's en haverplanten in een F-vrije atmosfeer geteeld werden op 102 verschillende Nederlandse cultuurgronden met een gehalte aan totaal-F variërend van 39 tot 679 mg.kg^{-1} drooggewicht, was het gehalte in fresia's vrijwel steeds lager dan 0,5 mg.kg^{-1} drooggewicht (detectiegrens), een factor 3-10 lager dan bij blootstelling in het veld. Dit illustreert de relatief grote bijdrage van de opname vanuit de lucht aan de accumulatie in de plant ten opzichte van de opname vanuit de bodem. Het gehalte in de haverplanten lag in 75% van de monsters tussen de 0,5 en 1,0 mg.kg^{-1} drooggewicht. Ook voor grassen is de opname vanuit de bodem gering (De Temmerman, 1984).

Uit een laboratoriumproef met Italiaans raaigras, gekweekt op rivierklei met een totaal-F gehalte van 150 mg.kg^{-1} drooggewicht of mengsels van deze klei met F-houdend slib (resultierend in substraatconcentraties van maximaal 450 mg.kg^{-1} drooggewicht), blijkt, dat het gehalte in het gras aanzienlijk (tot 10 maal) kan toenemen in aanwezigheid van slib, in ieder geval kort na toediening. In latere oogsten werden bij gelijke bladlengten over het algemeen lagere gehalten in het gras gevonden, hetgeen kan worden toegeschreven aan een verminderde beschikbaarheid en/of aan verschil in groei-condities. Gezien de in dit experiment gebruikte testomstandigheden (licht, temperatuur) kunnen de resultaten van dit experiment tot een overschatting leiden van de accumulatie van fluoride in dit gewas onder veldomstandigheden, bij gelijke blootstelling (Davis, 1980).

- Effecten

Blootstelling vanuit de lucht

Eenmaal in de cellen gekomen verstoort fluoride tal van fysiologische processen omdat het de chloroplast, mitochondrieën en het plasmalemma beschadigt (Chang, 1975; Soikkeli en Paakunaïmen, 1981). Hogere licht-intensiteit, hogere relatieve vochtigheid en hogere temperatuur maken tot zekere grenzen de plant gevoeliger voor HF (Guderian, 1977). Jonge bladeren, planten die in de exponentiële groeifase verkeren en planten die

op het punt staan te gaan bloeien zijn vaak relatief gevoelig. Het effect wordt mede bepaald door de beschikbaarheid van nutriënten (EPA, 1978).

Hoewel er relatief veel onderzoek is gedaan naar de effecten van F-houdende luchtverontreiniging op planten, is de beschikbare informatie eenzijdig opgebouwd:

- in vrijwel alle studies is gekozen voor de integratieniveaus orgaan en organisme. Op lagere niveaus (biochemie en cel) is weinig onderzoek gedaan en op hogere niveaus (vegetatie en ecosysteem) nog minder. Er zijn wel aanwijzingen dat F-houdende luchtverontreiniging bossen en andere ecosystemen aan kan tasten (Niklfeld, 1967; Sidhu, 1978; Carlson en Hammer, 1974; Guderian en Küppers, 1980), maar deze informatie is vooralsnog niet bruikbaar voor het opstellen van advieswaarden.
- De meeste experimenten zijn gedaan onder "laboratorium"-omstandigheden en met constante blootstellingsniveaus. Begassingsexperimenten die langer duurden dan enkele maanden zijn uitzonderlijk.
- Vrijwel alle experimenten zijn gedaan met HF; andere F-verbindingen zijn slechts incidenteel in het onderzoek betrokken.

Van de enkele honderden in de literatuur beschreven begassingsexperimenten met planten zijn slechts een twintigtal van direct belang voor het vaststellen van een maximaal aanvaardbare F-concentratie in de lucht. Deze relevante experimenten worden beschreven in Adams et al., 1956; Gudrian et al., 1969; McCune, 1969; Wolting, 1978; Brandt, 1981; Weinstein en Alscher-Herman, 1982 en Muray, 1983. Op basis van in deze experimenten gevonden effect-concentraties en geen-effect-concentraties is een relatie afgeleid tussen de NOEC (in $\mu\text{g HF}\cdot\text{m}^{-3}$) en de blootstellingstijd T (in dagen):

$$\text{NOEC} = 0,76 \times T^{-0,22}$$

Alle experimenten (in blootstellingsduur variërend van ca. 1 dag tot 3 maanden) op basis waarvan deze afleiding gemaakt is, werden uitgevoerd met cultuurgewassen (sierteeltgewassen, fruitteeltgewassen en coniferen) met als effect-parameters blad- en bloembeschadiging en groeireductie. De hiermee berekende NOEC-waarden (in $\mu\text{g F}\cdot\text{m}^{-3}$) voor blootstellingstijden van respectievelijk 1 dag (24 uur), 1 maand en 3 maanden zijn weergegeven in tabel 5.1.

Tabel 5.1. NOEC-waarden (in $\mu\text{g F.m}^{-3}$) voor planten, afgeleid uit begassingsexperimenten met HF

	<u>Blootstellingstijd</u>		
	<u>1 dag</u>	<u>1 maand</u>	<u>3 maanden</u>
NOEC	0,76	0,34	0,27

Bij de voornoemde afleiding van NOEC-waarden zijn de resultaten van twee begassingsexperimenten, waarin relatief lage HF-concentraties al bij kortdurende blootstelling tot een effect leidden, buiten beschouwing gelaten vanwege het verschil met de resultaten van de overige experimenten. In het ene experiment met 15 verschillende cultivars van kastulpen werd bij een discontinue begassing (6 uur per 48 uur) na de derde behandeling bladaantasting gevonden bij 4 van deze 15 cultivars; de gemiddelde F-concentratie gedurende de begassingsperioden was respectievelijk 0,10, 0,11 en $0,25 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Wolting, 1978). In het andere experiment werd na een blootstelling aan een F-concentratie van circa $0,15 \mu\text{g.m}^{-3}$ gedurende 9 dagen aantasting gevonden van 6% van het bladoppervlak van gladiool (McCune, 1969).

De overige begassingsexperimenten zijn eveneens buiten beschouwing gelaten bij voornoemde afleiding van NOEC-waarden omdat ze of uitgevoerd zijn bij zeer hoge of bij slecht gedefinieerde blootstellingsniveaus.

Tot nu toe is alleen ingegaan op de effecten van HF op planten. Er is te weinig informatie beschikbaar om voor andere F-verbindingen NOEC-waarden af te leiden. Wel is bekend dat HF de meest fytotoxische F-verbinding is. De verschillen in toxiciteit hangen in belangrijke mate samen met verschillen in opnamesnelheid (De Temmerman, 1984).

Blootstelling vanuit de bodem

Studies waarin de gevoeligheid van planten voor fluoride in de bodem is onderzocht, zijn schaars.

In een potproef waarin zo'n 35 mono- en dicotyle cultuurgewassen werden geteelt op veen waaraan fluoride was toegevoegd door middel van fosfaatmeststoffen, bleken onder deze omstandigheden alle dicotylen ongevoelig te zijn, evenals een aantal monocotylen. Monocotyle bol- en knolgewassen bleken het meest gevoelig. De in deze potproeven gebruikte F-concentratie

is niet vermeld. In andere door dezelfde auteur uitgevoerde potproeven met verschillende fresiacultivars geteelt op veen, werd een verhoogde mate van bladaantasting gevonden na bemesting met tripel superfosfaat (resultierend in F-concentraties van $18-74 \text{ mg.kg}^{-1}$ veen, drooggewicht) in vergelijking tot bemesting met monocalciumfosfaat (resultierend in F-concentraties van $3-5 \text{ mg.kg}^{-1}$ veen, drooggewicht). Begassing met HF-concentraties van $0,5-1,4 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ gedurende minimaal 6 dagen leidde tot een relatief hoge mate van bladaantasting in vergelijking met bemesting met tripel superfosfaat (Roorda van Eysinga, 1974). In een andere potproef vond Roorda van Eysinga (1974) zwakke, positieve correlaties tussen bladaantasting en F-gehalten (wateroplosbaar-F, "labiel"-F en totaal-F) bij de teelt van fresia's op 102 Nederlandse cultuurgronden (totaal-F: $39-679 \text{ mg.kg}^{-1}$ drooggewicht; wateroplosbaar-F: $0,46-12,60 \text{ mg.kg}^{-1}$ drooggewicht). Naast fluoride bleken ook andere bodemfactoren, met name het nitraatgehalte, een rol bij de bladaantasting te spelen. In een potproef met Italiaans raaigras werd bij F-concentraties in het substraat (mengsels van rivierklei en F-houdend slib; pH ca. 7) tot 450 mg.kg^{-1} drooggewicht geen effect gevonden, ondanks een stijging van de F-concentratie in het gewas van 6 tot 60 mg.kg^{-1} drooggewicht (Davis, 1980).

Van hypothetische waarde is het idee dat bij een hoge mate van depositie van fluoriden in de loop van decennia bodemprocessen zodanig wijzigen ten gevolg van het verhoogde F-gehalte, dat de vegetatie daarvan ook gevolgen ondervindt (Polomski et al., 1979; zie ook 8.2.1). Dit wordt geïllustreerd door een onderzoek waarin de toediening van fluoride (als NaF) aan een minerale grond leidde tot een verminderde opbrengst bij maïs bij F-concentraties vanaf ca. 200 mg.kg^{-1} (overeenkomend met 24 mg.kg^{-1} wateroplosbaar-F), mogelijk door een secundair effect van aluminium dat evenals fluoride in verhoogde concentraties in de planten werd gevonden (Hani, 1975). Voor het gedrag van fluoride in de bodem en effecten van verhoogde F-concentraties in de bodem op abiotische processen hierin wordt verder verwezen naar hoofdstuk 3.

In watercultures werd bij gevoelig gewassen (lelie; fresia) bladaantasting gevonden bij F-concentraties vanaf 1 mg.l^{-1} (Roorda van Eysinga, 1974).

5.3.2. Vee

- Opname en accumulatie

De blootstelling van vee aan fluoriden vindt onder normale omstandigheden bijna uitsluitend plaats via orale inname; inhalatoire inname is verwaarloosbaar, zelfs in gebieden met relatief hoge atmosferische F-concentraties (Rao en Friedman, 1975; Gezondheidsraad, 1981; zie ook hoofdstuk 4, blootstellingsniveaus). De ingenomen fluoriden komen in de magen van het dier terecht. In de voormagen varieert de pH van ca. 5-7, en in de lebmaag van ca. 2-4 (Van den Berg et al., 1988). In verband met de toxiciteit voor vee is het dus zinvol een onderscheid te maken tussen F-verbindingen die wel oplosbaar zijn bij pH 2 en verbindingen die dat niet zijn.

Aangenomen wordt dat in ruwvoer ingebouwd fluoride voor 90%-95% geabsorbeerd wordt; voor op gewassen aanwezig fluoride (aangekleefde fluoriden) wordt een absorptiepercentage van 30%-50% genoemd, afhankelijk van de oplosbaarheid. Via drinkwater ingenomen fluoride wordt in veel gevallen voor meer dan 90% geabsorbeerd. Tijdens het grazen wordt ook grond ingenomen, gemiddeld 1 kg per dag door volwassen runderen, hetgeen een bijdrage aan de F-inname levert (Gezondheidsraad, 1981). Uit 1 kg grond wordt naar schatting echter slechts zo'n 40 mg F geabsorbeerd in de rundermagen, onafhankelijk van het bodemtype (Van den Berg et al., 1988), zodat de opname vanuit grond van weinig betekenis is ten opzichte van die uit voedsel (en eventueel drinkwater). Verder kan de F-inname door vee tijdelijk toenemen, als het grasland is bemest met een fosfaatmeststof die veel fluoriden bevat.

Na opname in het lichaam wordt een deel van het fluoride ingebouwd in skelet en gebit; de rest wordt uitgescheiden, voor het grootste deel via de urine en voor een klein deel via de melk. Ophoping in vlees vindt niet plaats (Gezondheidsraad, 1981; zie ook hoofdstuk 4). In een 7 jaar durend voederexperiment met koeien werden bij een gemiddeld F-gehalte van 109 mg.kg^{-1} in het voeder (hooi, met toegevoegd natriumfluoride) gehalten in de melk gemeten van $0,1\text{-}0,2 \text{ mg.l}^{-1}$; bij de controlegroep (F-gehalte in het onbehandelde hooi 10 mg.kg^{-1}) waren de gehalten in de melk $0,04\text{-}0,06 \text{ mg.l}^{-1}$ (Stoddard et al., 1963).

- Effecten

Opgenomen fluoriden kunnen diverse soorten effecten veroorzaken:

- Aantasting van de pensflora en een verminderde enzymwerking in het maag-darmkanaal. De vertering en dus de voedselbenutting wordt daardoor geremd. Dit effect wordt gekenmerkt door te dunne ontlasting met onverteerde voederresten.
- De kwaliteit van het zich vormende email van het in aanleg zijnde gebit wordt minder (dit effect komt dus alleen bij jong vee voor). Gevolgen zijn een verhoogde slijtage, het niet optimaal kunnen kauwen en verminderde (voor-)vertering.
- Verhoogde beenafbraak en vertraagde beenopbouw. Er ontstaat weefsel met te weinig kalk en fosfor. Symptomen zijn ondermeer stijfheid, kreupelheid en teveel liggen.

Al deze effecten leiden uiteindelijk tot vermagering en tot vermindering van vlees- en melkproduktie.



Fluorose-gebit van een 4-5 jaar vrouwelijk rund (bron: Tesink)

In tabel 5.2. wordt een indruk gegeven van de gevoeligheid van verschillende soorten landbouwhuisdieren voor fluoride, aanwezig in absorbeerbare vorm (US NAS, 1974).

Tabel 5.2. "Tolerantiegrenzen" voor enkele soorten vee, uitgedrukt in mg F per kg veevoeder (totale dieet, op basis van het drooggewicht) (US NAS, 1974)

"Diersoort"	Pathologische veranderingen	Verandering van gedrag, vermindering van agrarische waarde
Jong rundvee	30	40
Volwassen rundvee	40	50
Schape	onbekend	60
Paarden	40	60
Varkens	100	150
Pluimvee	onbekend	300

Voor toelichting, zie de tekst

Rundvee is het meest gevoelig voor fluoride in het dieet, met name jonge dieren. Langdurende overschrijding van de aangegeven F-gehalten in veevoeder leidt tot de bijbehorende effecten. In de tabel wordt onderscheid gemaakt tussen "pathologische veranderingen" en "verandering van gedrag, vermindering van agrarische waarde". Tot de eerstgenoemde categorie behoren onder meer verkleuring van het tand-email en enzymactiviteitsverminderingen in het maagdarmkanaal of het beenmerg. Dergelijke veranderingen leiden niet per definitie tot een zichtbare gedragsverandering of tot een vermindering van de vlees- of melkproductie (agrarische waarde), maar zijn wel indicatief voor het optreden van enig effect. Onder de laatstgenoemde categorie vallen onder meer een verminderde voedselopname, gewichtsverlies, verminderde melk- en/of vleesproductie en afwijkingen van het gebit en het skelet.

Als F-gehalten in het voer die in het geheel niet overschreden mogen worden, worden in de literatuur 50 mg.kg^{-1} (Hapke, 1977) en 80 mg.kg^{-1} (Suttie, 1969) genoemd. Uit een *in vitro* onderzoek blijkt dat F-concentraties vanaf ca. 80 mg.l^{-1} pensvloei-stof (hetgeen volgens de auteur optreedt bij een F-inname vanaf ca. $2,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht; voor volwassen runderen vindt een dergelijke inname plaats bij een F-concentratie in het voeder van ca. 80 mg.kg^{-1}) leiden tot een sterke remming van de fermentatie, hetgeen resulteert in een verminderde energie- en eiwitvoorziening (Prins, 1973). Deze ten gevolge van een verstoring van

het bacteriële evenwicht acuut optredende effecten leiden direct tot een verminderde melk- en vleesproductie (Tesink, persoonlijke mededeling).

Op basis van zowel deze literatuurgegevens als in Nederland uitgevoerde voederexperimenten en de Nederlandse veterinaire praktijk, heeft de Gezondheidsraad in 1981 advieswaarden opgesteld met betrekking tot het maximale gehalte aan gemakkelijk absorbeerbare fluoriden in het totale dieet (zie hoofdstuk 1, tabel 1.9.), ter voorkoming van ongewenste effecten. Voor de meest gevoelige categorie (vee tot 1 jaar oud) zijn de advieswaarden 55, 45 en 30 mg.kg⁻¹ voeder (op basis van drooggewicht), als respectievelijk maand-, 2-maands- en jaargemiddelde concentratie. In verband met de bemonsteringsfrequentie van gras in probleemgebieden in Nederland (éénmaal per maand) wordt de maandgemiddelde waarde van 55 mg.kg⁻¹ in de praktijk gehanteerd als een maximaal toelaatbare waarde die niet overschreden mag worden. Deze concentraties leiden in de praktijk niet tot problemen (Tesink, 1968-1983).

Effect op melkproductie

In een voederexperiment - waarin koeien (8 per doseringsgroep) vanaf een leeftijd van 3-4 maanden gedurende ca. 7 jaar continu werden blootgesteld aan met natriumfluoride behandeld hooi - resulteerde de laagste dosering (gemiddelde F-concentratie 27 mg.kg⁻¹ hooi, op basis van drooggewicht) in een reductie van de gemiddelde melkproductie per koe per dag met respectievelijk 7% gedurende de eerste vier lactatieperioden en 4% gedurende alle lactatieperioden, in vergelijking met de controlegroep die gevoerd werd met onbehandeld hooi met een F-gehalte van 12 mg.kg⁻¹. Deze statistisch niet significante reductie wordt door de auteurs beschouwd als vallend binnen de normale biologische variatie (Stoddard et al., 1963). Bij een normale bedrijfsvoering is een dergelijke reductie van de melkproductie niet meetbaar. Een gemiddelde concentratie van 49 mg.kg⁻¹ leidde in dit onderzoek op basis van de gemiddelde melkproductie per koe per dag eveneens tot een statistisch niet significante reductie (met respectievelijk 10% en 8%), maar deze concentratie leidde tot skeletafwijkingen en een reductie van het aantal lactatieperioden, waardoor de totale hoeveelheid melk met 18% gereduceerd was. Gegevens over F-gehalten in het in dit experiment ook aan deze dieren (alle doseringsgroepen) gevoerde krachtvoer worden niet gegeven.

Op basis van een vergelijking van de resultaten van onderzoeksgegevens van Suttie et al. (1957), Stoddard et al. (1963) en eigen onderzoek komen Eckerlin et al. (1986) tot de conclusie dat de melkproductie bij rundvee al gereduceerd wordt bij een gemiddeld F-gehalte in het voeder beneden de door de US NAS (1974) ook met betrekking tot de melkproductie gehanteerde "tolerantiegrens" van 40 mg.kg^{-1} drooggewicht, althans, bij continue blootstelling vanaf zeer jonge leeftijd. Volgens deze auteurs is er bovendien geen reden om aan te nemen dat een "achtergrondgehalte" van ca. 10 mg.kg^{-1} drooggewicht garant staat voor een optimale melkproductie.

NOEC-waarden

Op basis van alle beschikbare gegevens zijn de volgende NOEC-waarden voor vee met betrekking tot het F-gehalte in het totale voeder afgeleid (tabel 5.3.). Deze waarden zijn conform de door de Gezondheidsraad (1981) opgestelde advieswaarden voor jong vee, met dien verstande dat de waarde van 55 mg.kg^{-1} beschouwd wordt als een maximale waarde en niet als een maandgemiddelde waarde, dit in verband met de bemonsteringspraktijk.

Tabel 5.3. NOEC-waarden (in mg. F.kg^{-1} drooggewicht) voor vee met betrekking tot het fluoridegehalte in veevoer (totale dieet)

criterium	mg F.kg^{-1} veevoer (dr.gew.)
jaargemiddelde	30
2-maandsgemiddelde	45
maximum	55

Een jaargemiddelde concentratie van 30 mg.kg^{-1} drooggewicht in gras komt bij een min of meer constante emissie overeen met een gemiddelde in het beweidingseizoen van ongeveer 20 mg.kg^{-1} drooggewicht. Bij deze jaargemiddelde concentratie kunnen in het winterseizoen gehalten voorkomen tot ca. 100 mg.kg^{-1} drooggewicht (Van der Eerden, 1988).

Er is bij de afleiding van de NOEC-waarden voor vee (tabel 5.3.) geen rekening gehouden met enkele factoren die wellicht pleiten voor het hanteren van een extra veiligheidsmarge:

- * het rantsoen van runderen bestaat voor een groter gedeelte dan vroeger het geval was uit kuilvoer, hetgeen kan leiden tot een geringe daling van de pH in de voormagen, in vergelijking tot de pH bij normale weidegang. Hierdoor wordt mogelijk een iets groter deel van het ingenomen fluoride geabsorbeerd.
- * De Nederlandse melkveestapel is door inkruisen veel meer melk gaan produceren. Deze hoge melkproductie stelt hoge eisen aan het dier en maakt het gevoeliger voor externe factoren.
- * Er is relatief weinig veterinair onderzoek naar effecten van fluoriden gedaan; dit geldt met name voor de invloed op de melkproductie. (Hier staat tegenover dat de weinige experimenten die gedaan zijn, vrijwel zonder uitzondering stal-experimenten met het relatief goed oplosbare natriumfluoride geweest zijn; de relevantie hiervan voor de veldsituatie wordt door Krook en Maylin (1979) betwijfeld.)

Relatie tussen NOEC-waarden in gras en in de bodem

Grazend vee krijgt een bepaalde hoeveelheid grond binnen, hetgeen een bijdrage levert aan de blootstelling aan fluoride. Een door het RIVM in het kader van dit basisdocument uitgevoerd oriënterend onderzoek naar de beschikbaarheid van in grond voorkomend fluoride voor runderen, levert een geschatte mate van absorptie op van ca. 10% vanuit rivierklei en van 50% vanuit humeus zand. Uit de onderzochte monsters werd bij pH 2 (pH van de lebmaag) $40 \pm 10 \text{ mg F.kg}^{-1}$ geëxtraheerd, onafhankelijk van het bodemtype (Van den Berg et al., 1988). Op basis van deze absorptiepercentages en een geschatte mate van absorptie van 95% van het in gras aanwezige fluoride, kunnen met behulp van door Van der Eerden (1986) opgestelde formules schattingen gemaakt worden van aanvaardbare F-gehalten in de bodem, uitgaande van bepaalde gehalten in gras. Hierbij wordt aangenomen dat het vee niet bijgevoerd wordt (ook niet in de winter, hetgeen in de praktijk wel gebeurt) en wordt onderscheid gemaakt tussen het zomer- en winterseizoen, in verband met het verschil in grond-inname tijdens het grazen (naar schatting 's zomers 5% en 's winters 20% van de totale in-name). Deze schattingen geven aan dat ten opzichte van het gehalte in gras relatief hoge tot zeer hoge F-gehalten in de bodem nodig zijn om het als maximum gestelde gehalte van 55 mg opneembaar fluoride per kg drooggewicht in het totale voeder (gras + grond) te bereiken, met name in het zomerseizoen. Op basis hiervan wordt de inname van grond niet als een belangrijke blootstellingsbron gezien (zie verder tabel 4.22. en bijbehorende tekst).

Relatie tussen NOEC-waarden in gras en atmosferische concentratie

Op basis van een door Van der Eerden (1983) opgestelde formule (zie 4.1.3.) kunnen atmosferische F-concentraties afgeleid worden van F-concentraties in gras [zie ook de concept-publicatie van Van der Eerden (1988), opgenomen in de appendix]. De relatie tussen de twee voornoemde concentraties wordt sterk bepaald door de aanwezige hoeveelheid biomassa en is dus zeer seizoensafhankelijk. Als uitgegaan wordt van de eerder genoemde NOEC van 55 mg F.kg^{-1} drooggewicht als maximaal gehalte in gras (zie tabel 5.3.) dan kan berekend worden dat de atmosferische F-concentraties (als 24-uursgemiddelden) gedurende het beweidingseizoen niet hoger mogen zijn dan $0,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ en daarbuiten niet hoger dan $0,3 \mu\text{g.m}^{-3}$. Als het jaar in meer dan twee delen opgesplitst zou worden, dan zouden deze maximale dagwaarden voor de atmosferische concentraties wat hoger komen te liggen: hier is de ongunstigste periode in beide jaardelen gekozen. Overigens zijn bij de algemeen voorkomende frequentieverdelingen voor atmosferische concentraties beide grenzen ruim voldoende om ook overschrijding van de jaargemiddelde NOEC (30 mg F.kg^{-1} drooggewicht) te voorkomen.

Relatie tussen NOEC-waarden in gras en atmosferische depositie

De relatie tussen atmosferische droge en natte depositie en F-gehalten in gras is niet eenvoudig te beschrijven: de opname in gras gebeurt "efficiënter" bij hoge dan bij lage atmosferische concentraties en kan zelfs negatief zijn (eliminatie in plaats van accumulatie). Verder is het afleiden van depositiesnelheden uit F-gehalten in gras alleen mogelijk als metingen of aannames gedaan worden met betrekking tot de aanwezige hoeveelheid bovengrondse biomassa, afvoer van fluoriden via maaien en begrazen en met betrekking tot de verblijftijd van fluoriden in gras. De depositiesnelheden die uit gras-bemonstering verkregen zijn (De Temmerman, 1984; Davison, 1982), 1 cm.s^{-1} in de zomer en $0,3 \text{ cm.s}^{-1}$ in de winter, zijn waarschijnlijk een sterke onderschatting van de werkelijke depositiesnelheden (zie hoofdstuk 3).

Op grond van bepaalde aannames (Van der Eerden, niet gepubliceerd) en de hiervoor genoemde maximaal toelaatbaar geachte atmosferische F-concentraties (maximale dagwaarden), kunnen maximaal toelaatbaar geachte deposities berekend worden die, gezien de onzekerheden met betrekking tot de parameters die bij deze berekeningen betrokken zijn, uitsluitend een indicatieve waarde hebben. Deze berekende maximaal toelaatbaar geachte

deposities zijn respectievelijk $7 \text{ g F} \cdot \text{ha}^{-1}$ per dag in het beweidingseizoen en $0,7 \text{ g F} \cdot \text{ha}^{-1}$ per dag in het winterseizoen.

5.4. EFFECTEN OP MATERIALEN EN OP WERELDSCHAAL

5.4.1. Effecten op materialen

Oplossingen van waterstoffluoride staan bekend om hun agressieve eigenschappen en worden daarom vaak gebruikt als krachtig oplosmiddel voor moeilijk oplosbare stoffen (ontsluitingsprocedures in de analytische chemie). Hoewel de concentraties in regenwater en in vochtfilms op materiaaloppervlakken ten gevolge van droge depositie veel lager zijn, mag door de agressiviteit van HF worden verwacht dat materialen er door zullen worden aangetast. Daarbij zullen zowel de zure eigenschappen van HF als de meer specifieke invloed van het F-ion een rol kunnen spelen.

In de literatuur over aantasting van materialen worden HF en andere fluorverbindingen echter nauwelijks besproken. Een onderzoek leverde slechts enkele kwalitatieve aanduidingen op over mogelijke effecten van vooral HF. Concentraties van $1000 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ in verbrandingsgassen zouden gevaarlijk zijn voor gewapend beton (Rabald, 1968). In extreem hoge concentraties kunnen HF en SiF_4 glas en andere Si-houdende materialen etsen (Yocom en Stankunas, 1982). Onder deze omstandigheden zou men ook andere effecten verwachten, zoals de corrosie van metalen. Keramiek, glas en geëmailleerde of geglazuurde materialen worden genoemd als de meest gevoelige materialen (Yocom en Baer, 1984; Yocom et al., 1986).

Doyle en Wright (1982) vermelden een relatief snelle aantasting van aluminium bij blootstelling aan HF bevattende dampen afkomstig van aluminium smelters. Luckat (1973, 1974) suggereert een bijdrage aan de corrosie van ijzer en de aantasting van natuursteen (Dom van Keulen) op basis van gegevens over de expositie aan o.a. fluoriden in combinatie met gegevens over de aantasting van genoemde materialen. De rol van de fluoriden daarin wordt echter noch kwalitatief, noch kwantitatief expliciet gemaakt.

Yocom heeft in enkele van de reeds geciteerde rapporten opgemerkt dat de strenge beperking van de emissies van fluoriden, in verband met de gevoeligheid van vegetatie, mogelijke aantasting van materialen bij de huidige concentraties in de buitenlucht praktisch geëlimineerd heeft. Deze

visie komt overeen met de ervaring in het Rijnmond-gebied waar de klachten over aantasting van glas in de omgeving van bronnen van HF thans niet meer voorkomen (Besems, 1987). Naar aanleiding van klachten over geëts glas in "Scandinavische" houten woningen zijn metingen uitgevoerd. Het hout bleek behandeld met het conserveringsmiddel Improsol dat 56% fluoride bevat. In deze woningen werden concentraties tussen de 11 en 49 $\mu\text{g F}\cdot\text{m}^{-3}$ gevonden, met een gemiddelde van 23 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Barelds en Meyer, 1986).

Voor zover de aantasting door HF uitsluitend het gevolg is van de zure eigenschappen daarvan, kan opgemerkt worden dat het aandeel van HF in de totale zure depositie slechts gering is (orde van grootte van 1%).

5.4.2. Effecten op wereldschaal

Volgens Zander et al. (1987) bedraagt de totale hoeveelheid HF in een kolom lucht tot 100 km boven het aardoppervlak $7,5\cdot 10^{14}$ Molec. cm^{-2} (anno 1986). Dit komt overeen met een gemiddelde concentratie, bij 1 atmosfeer, van ca. 20 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. De belangrijkste bron van HF in de stratosfeer is de fotodissociatie van chloor-fluor-koolwaterstoffen (CFK's) boven 25 km. Uit tabel 5.4. valt af te lezen dat in 1982-1984 het fluoride-aandeel in de produktie van CFK's ca. 300 kton bedroeg. Dit is van dezelfde orde van grootte als de antropogene fluoride emissie. Van de belangrijkste CFK's (F-11 en F-12) bedroeg de produktie (in F) in 1952, 1960 en 1970 respectievelijk 60 (15), 120 (30) en 550 (130) kton; de emissie van deze twee stoffen was in dezelfde orde van grootte. De halveringstijd van deze verbindingen bedraagt respectievelijk 65 en 120 jaar (zie tabel 5.4.). Het gevormde HF is zeer stabiel en speelt geen belangrijke rol in de chemie van de stratosfeer. Het enige verwijderingsmechanisme is diffusie naar de troposfeer, gevolgd door uitregenen.

Uit metingen over de laatste acht jaar blijkt de hoeveelheid HF gemiddeld 8,5% per jaar te zijn toegenomen, hetgeen overeenkomt met een verdubbeling van de concentratie in deze periode. Gezien de halveringstijd en de emissiecijfers uit tabel 5.4. kan worden aangenomen dat de concentratie HF de komende 30 jaar nog zullen vertienvoudigen.

Tabel 5.4. Produktie en levensduur van enige fluor bevattende CFK's (WMO, 1986)

Component		Conc.	Halveringstijd	% F	Produktie(kton) *	
		(pptv)			CFK	F
CCl_2F_2	(F-12)	320	120	31	400	120
CCl_3F	(F-11)	200	65	14	310	43
$CHClF_2$	(F-22) **	52	20	44	210	91
CF_4	(F-14)	70	-	82	-	-
$C_2Cl_3F_3$	(F-113) **	32	90	29	140	41
$C_2Cl_2F_4$	(F-114)	13	180	44	14	6

* Jaarcijfers produktie, periode 1982-84

** Sommige stoffen, vooral F-22 en in mindere mate ook F-113, worden gedeeltelijk weer gebruikt als grondstof voor verdere produktie; alleen een gedeelte van de geproduceerde hoeveelheid komt op den duur in de lucht terecht

De stratosferische HF-concentratie kan gezien worden als bron van HF in de troposfeer. De betekenis hiervan is moeilijk te schatten door het ontbreken van gegevens over de uitwisselingssnelheid tussen stratosfeer en troposfeer. Indien, met enige voorzichtigheid, een uitwisselingssnelheid van $1/5$ (ca. 24 kton) van de totale HF-last van de kolom per jaar wordt verondersteld, betekent dit een bronbijdrage van $0,048 \text{ mg.m}^{-2}$ per jaar. Door de hoge depositiesnelheid van HF zal de concentratie naar het aardoppervlak toe sterk afnemen. Bij een gemiddelde depositiesnelheid van 1.5 cm.s^{-1} bedraagt de bijdrage aan de grootschalige F-achtergrondconcentratie ($\sim 3 \text{ ng.m}^{-3}$) ca. 0.1 ng.m^{-3} . Zonder verlies en indien het relatieve aandeel van HF in de lucht over de gehele kolom gelijk zou zijn, komt men op een niveau uit op ca. 20 ng.m^{-3} . De som van de natte en droge depositie is praktisch gelijk aan de flux naar de troposfeer, $0.048 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$ ($0,03 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$).

Geconcludeerd wordt dat de bijdrage van de HF uit de stratosfeer aan de HF concentratie in de troposfeer in de huidige situatie nog vrij klein is (ca. 3%). Gezien de trend in de emissie van CFK's in de afgelopen 30 jaar en de lange levensduur van CFK's kan de bijdrage aan de troposferische HF-concentratie in de komende 50 jaar echter oplopen tot 20-30% (ca. 1 ng.m^{-3}) en

op nog langere termijn tot ca. 50% (ca. $3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$). Vergeleken met het no-effect niveau van ca. $30 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (jaargemiddelde) zijn op wereldschaal voorlopig nog geen effecten te verwachten.

5.5. RISICO-EVALUATIE

5.5.1. Mensen

Er zijn aanwijzingen dat fluoride een essentieel element is, maar een definitief bewijs hiervoor ontbreekt nog. Fluoride speelt in ieder geval een rol bij de ontwikkeling van het gebitsemail en het skelet. Een minimaal benodigde hoeveelheid kan niet worden aangegeven.

De beschikbare dierexperimentele toxiciteitsgegevens geven slechts een fragmentarisch beeld van de dosis-effect relatie, zowel na orale als inhalatoire blootstelling. Voor de in proefdieren gevonden effecten op de schildklier en de nieren werd in humane studies geen, respectievelijk onvoldoende bewijs gevonden.

De beschikbare carcinogeniteitsgegevens zijn te beperkt voor een evaluatie van de mogelijke carcinogeniteit van fluoriden in proefdieren. Mutageniteitstudies in in vitro systemen, voornamelijk uitgevoerd met natriumfluoride, hebben bij hoge, cytotoxische concentraties geleid tot genetische schade. Alle in vivo uitgevoerde mutageniteitstudies waren negatief.

De resultaten van epidemiologisch onderzoek, zowel bij de algemene bevolking als bij beroepsmatig blootgestelde personen, geven geen aanwijzing dat fluoride carcinogeen is voor de mens.

De bijdrage van inhalatoir opgenomen fluoride aan de totale opname is verwaarloosbaar ten opzichte van de oraal opgenomen hoeveelheid.

Uit een groot aantal humane studies blijkt dat via het drinkwater ingenomen fluoride een preventieve werking heeft met betrekking tot tandbederf, met name bij kinderen, vanaf een concentratie van $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Bij concentraties vanaf $1,5\text{--}2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ kan duidelijk waarneembare tandfluorose optreden. De bijdrage van het voedsel aan het effect van fluoride op het gebit is onvoldoende bekend. Op basis van deze studies lijkt voor Nederland (met een gematigd klimaat) een F-concentratie in drinkwater van ongeveer $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ optimaal. Bij deze concentratie is er een effectieve remming van tandbederf en blijft het optreden van tandfluorose binnen aanvaardbare grenzen. Een

concentratie van $1,5-2 \text{ mg.l}^{-1}$ drinkwater lijkt met betrekking tot het optreden van tandfluorose maximaal aanvaardbaar.

Bij een hoge orale F-inname kan ook fluorose van het skelet optreden. Uit de beschikbare humane studies blijkt dat bij een langdurende blootstelling geen botfluorose optreedt bij een totale dagelijkse inname (vanuit drinkwater én voedsel) tot 5 mg; deze hoeveelheid wordt derhalve beschouwd als maximaal aanvaardbaar met betrekking tot dit effect, geldend bij een levenslange blootstelling.

Een mogelijke risicogroep met betrekking tot het optreden van botfluorose wordt gevormd door nierpatiënten, vanwege een verhoogde F-retentie na orale inname. Uitgaande van een onderzoek met enerzijds gezonde personen met een normale nierfunctie en anderzijds personen met een chronische nierinsufficiëntie, lijkt op grond van het (gemiddeld) gevonden verschil in retentie een totale dagelijkse inname vanaf ongeveer $1,5 \text{ mg}$ maximaal aanvaardbaar voor de laatstgenoemde personen. Gezien de beperking van bovengenoemd vergelijkend onderzoek en de individuele verschillen in retentie en gevoeligheid, moet deze waarde uitsluitend als indicatief worden beschouwd.

Gasvormige fluoriden hebben met name effect op de longfunctie. Er zijn onvoldoende gegevens beschikbaar om een advieswaarde voor fluoriden in de lucht af te leiden. Op basis van enkele onderzoeken naar de longfunctie van kinderen die langdurend zijn blootgesteld aan verhoogde F-concentraties als gevolg van bedrijfsemissies, kan echter wel een indicatie worden verkregen. Bij concentraties vanaf $98 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ werden in een Russisch onderzoek effecten op de longfunctie gevonden; het is niet duidelijk of de hier vermelde concentratie alleen betrekking heeft op gasvormige fluoriden of op totaal-fluoride. In een onderzoek in Nederland werd bij kinderen geen aantoonbare invloed op de longfunctie gevonden bij concentraties gasvormige fluoriden tot $16 \text{ } \mu\text{g F.m}^{-3}$.

Met betrekking tot kortdurende expositie blijkt de donkeradaptatie van het oog bij de mens het meest gevoelige criterium: bij een concentratie van $30 \text{ } \mu\text{g HF.m}^{-3}$ (overeenkomend met $28,5 \text{ } \mu\text{g F.m}^{-3}$) werd hierop nog een effect gevonden.

5.5.2. Aquatiscche organismen

Er zijn momenteel nog geen algemeen geaccepteerde methoden beschikbaar voor de extrapolatie van de resultaten van laboratoriumtoetsen (meestal "single-species" onderzoek) naar natuurlijke ecosystemen. Voorlopig worden daarom verschillende theoretische methoden toegepast om een "veilige" concentratie voor het aquatisch milieu te berekenen, geldend voor langdurende blootstelling van de in dit milieu voorkomende organismen. Een advies van de Gezondheidsraad ("ecotoxicologische risico-beoordeling van stoffen") met betrekking tot het gebruik van deze methoden is thans in voorbereiding. Vooruitlopend op het definitieve advies is het concept gebruikt als leidraad bij de afleiding van advieswaarden.

In de methoden volgens de Amerikaanse "Environmental Protection Agency" (EPA, 1984) en Slooff et al. (1986) wordt uitgegaan van één toxiciteitswaarde, hetzij een LC50 of EC50 uit een kortdurende toets, hetzij een NOEC of NOLC uit een langdurende toets. De gekozen waarde is in beide gevallen de laagst beschikbare waarde die op basis van gegevens betreffende de uitvoering van de toets en op basis van de resultaten van de overige toetsen van voldoende betekenis geacht wordt. In de methode volgens Kooijman (1985, 1987) wordt uitgegaan van hetzij alle beschikbare L(E)C50-waarden uit kortdurende toetsen, hetzij alle beschikbare NOE(L)C-waarden uit langdurende toetsen. In het eerste geval wordt een HCS ["hazardous concentration for sensitive species", een benadering van de L(E)C50 voor de gevoeligste soort(en) in het ecosysteem] berekend en in het tweede geval een veilige concentratie bij langdurende blootstelling. De van deze methode afgeleide methode volgens Van Straalen (1986) maakt eveneens gebruik van alle beschikbare NOE(L)C-waarden om een veilige concentratie bij langdurende blootstelling te berekenen.

In de tabellen 5.5. (zoetwater) en 5.6. (zeewater) zijn de resultaten van voornoemde extrapolatie-methoden opgenomen; hierbij is alleen uitgegaan van de resultaten van toetsen met het goed oplosbare natriumfluoride. De in de extrapolatiemethoden volgens Van Straalen (1986) en Kooijman (1985, 1987) gebruikte L(E)C50- en NOE(L)C-waarden zijn vet afgedrukt in de tabellen 2.1 tot en met 2.4 van de appendix.

De resultaten van toetsen met gecombineerde verbindingen zoals cryoliet zijn buiten beschouwing gelaten vanwege mogelijk optredende combinatie-effecten.

Tabel 5.5. Afleiding van "veilige" concentraties (in $\mu\text{g F.l}^{-1}$) voor fluoride in zoetwater volgens EPA (1984), Kooijman (1985, 1987), Slooff et al. (1986) en Van Straalen (1986)

Hardheid (mg.l^{-1}) (als CaCO_3)	"zacht" ($H < 50$)	"hard" ($H > 50$)	"zacht" + "hard"
1. <u>L(E)C50 (kortdurend)</u>	<u>51000</u> **	<u>97000</u> *	
Slooff et al.			
--> berekende NOEC_{ss}	1557	2867	
UF = 25,6 ---> "veilig"	61	112	
--> berekende NOEC_{eco}	1833	3085	
UF = 85,7 ---> "veilig"	21	36	
EPA			
AF = 100 ---> "veilig"	510	970	
2. <u>NOEC (langdurend)</u>	<u>5000</u> *	<u>3700</u> *	
Slooff et al.			
--> berekende NOEC_{eco}	5945	4602	
UF = 33,5 ---> "veilig"	177	137	
EPA			
AF = 10 ---> "veilig"	500	370	
3. <u>NOE(L)C-waarden</u>			
Kooijman			
(10 soorten) ---> "veilig"	193	553	1040
(100 soorten)	8	84	151
(1000 soorten)	0,4	13	22
Van Straalen			
---> "veilig"	1015	1554	3181

AF) "Assesment Factor"

UF) "Uncertainty Factor"

ss) "single-species"; eco) "ecosystem"

*) Nominale concentratie, totaal-fluoride

**) Gemeten concentratie, totaal-fluoride

Tabel 5.6. Afleiding van "veilige" concentraties (in $\mu\text{g F.l}^{-1}$) voor fluoride in zeewater volgens EPA (1984), Kooijman (1985, 1987), Slooff et al. (1986) en Van Straalen (1986)

1. <u>L(E)C50 kortdurend</u>		<u>30000</u> *
Slooff et al.		
--> berekende NOEC _{ss}		940
UF = 25.6	---> "veilig"	37
--> berekende NOEC _{eco}		1193
UF = 85.7	---> "veilig"	14
EPA		
AF = 100	---> "veilig"	300
2. <u>NOLC** (langdurend)</u>		<u>2400</u> *
Slooff et al.		
--> berekende NOEC _{eco}		3185
UF = 33,5	---> "veilig"	95
EPA		
AF = 10	---> "veilig"	240
3. <u>NOE(L)C-waarden</u>		
Kooijman		
	---> "veilig"	1910 (10 soorten)
		349 (100 soorten)
		64 (1000 soorten)
Van Straalen		
	---> "veilig"	5490
AF) "Assesment Factor"		
UF) "Uncertainty Factor"		
ss) "single-species"		
eco) "ecosystem"		
*) Nominale concentratie, totaal-fluoride		
**) NOLC-waarde voor <u>Mytilus edulis</u> afkomstig uit een 6 weken durende toets; alle beschikbare NOEC-waarden liggen hoger dan deze waarde		

- Zoetwater

De (op basis van de L(E)C50-waarden uit kortdurende toetsen) volgens Kooijman berekende HCS is respectievelijk $4,8 \text{ mg.l}^{-1}$ in zacht water (hardheid $< 50 \text{ mg.l}^{-1}$, als CaCO_3) en $26,2 \text{ mg.l}^{-1}$ in hard water (hardheid $> 50 \text{ mg.l}^{-1}$, als CaCO_3). Uitgaande van alle beschikbare waarden is de berekende HCS $13,6 \text{ mg.l}^{-1}$. In alle drie de gevallen is de HCS hoger dan de blootstellingsconcentratie (zie hoofdstuk 4), hetgeen volgens het concept-voorstel van de Gezondheidsraad zou moeten resulteren in een advieswaarde gelijk aan de HCS. In geval van fluoride is echter langdurend onderzoek beschikbaar, op basis waarvan met de verschillende extrapolatiemethoden veilige concentraties berekend zijn die lager zijn dan de HCS. Om deze reden wordt de advieswaarde in de eerste plaats vastgesteld op basis van de gegevens uit langdurend onderzoek, conform het concept-voorstel van de Gezondheidsraad op basis van de methode volgens Van Straalen. Omdat de hardheid van de meeste oppervlaktewateren in Nederland rond de $200 \text{ mg CaCO}_3.\text{l}^{-1}$ ligt, wordt de advieswaarde gelijk gesteld aan de volgens deze methode voor hard water berekende veilige concentratie: $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$, totaal-F.

Op basis van enkele toetsen met de regenboogforel, Salmo gairdneri, in gedeïoniseerd water met een hardheid beneden de 20 mg.l^{-1} (als CaCO_3) en de voor enkele individuele soorten gevonden toename van de toxiciteit met afnemende hardheid van het water, is het niet uit te sluiten dat in zeer zacht oppervlaktewater, bij concentraties die de voorgestelde advieswaarde benaderen, nadelige effecten bij de meest gevoelige soorten optreden. Dit wordt echter vanwege de hardheid van het Nederlandse oppervlaktewater niet relevant geacht. Gezien de beperking van de gegevens over de relatie tussen hardheid en toxiciteit en de soortspecifieke verschillen die een algemeen geldende kwantificering van deze relatie onmogelijk maken, is het bovendien niet mogelijk om een aanvaardbare concentratie in afhankelijkheid van de hardheid vast te stellen. De voornoemde advieswaarde van $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ wordt derhalve aanbevolen als maximaal aanvaardbare concentratie voor al het Nederlandse oppervlaktewater.

Vanwege het ontbreken van toxiciteitsgegevens met betrekking tot (experimentele) ecosystemen in zoetwater is het niet mogelijk de voorgestelde advieswaarde hieraan te toetsen.

Mosselen blijken bij blootstelling aan onoplosbare fluoriden (calcium-fluoride of fosforgips) aanzienlijk meer fluoride te accumuleren dan bij blootstelling aan oplosbaar (natrium)fluoride. Dit kan resulteren in zeer hoge F-concentraties in de weke delen (boven de 200 mg.kg^{-1} drooggewicht), hetgeen een risico kan inhouden voor consumenten van deze organismen.

- Zeewater

De (op basis van de L(E)C50-waarden uit kortdurende toetsen) volgens Van Straalen berekende HCS is $1,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Dit is lager dan de blootstellingsconcentratie (die in dit geval gelijk gesteld wordt aan de achtergrondconcentratie) van $1,3 \text{ mg.l}^{-1}$, zodat de advieswaarde vastgesteld is op basis van de gegevens uit langdurend onderzoek. De met behulp van de methoden volgens Van Straalen en Slooff et al. berekende veilige concentraties zijn respectievelijk 5,5 en $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$; volgens het concept-voorstel van de Gezondheidsraad "dient nader onderzoek plaats te vinden gericht op het ontstaan van dit verschil". Omdat de met behulp van Slooff et al. berekende concentratie meer dan een factor 10 lager ligt dan de achtergrondconcentratie, wordt 5 mg.l^{-1} voorgesteld als maximaal aanvaardbare concentratie voor totaal-F in zeewater. Hierbij wordt opgemerkt dat deze concentratie gebaseerd is op onderzoekingen met een beperkt aantal soorten, waarbij relatief veel algesoorten en geen enkele vissoort.

5.5.3. Terrestrische organismen

De gegevens betreffende de toxiciteit van fluoride voor in het wild levende organismen (5.2.2.) zijn voor het grootste deel niet bruikbaar en voor het resterende deel te beperkt van omvang om er aanvaardbare concentraties voor bodem en lucht op te baseren.

- Bodem

Op basis van de beschikbare gegevens met betrekking tot planten (5.3.1.) is het niet mogelijk een maximaal aanvaardbare F-concentratie voor de bodem vast te stellen, maar bij de huidige concentraties (zie hoofdstuk 4) worden opname en effecten van fluoride in de bodem van weinig belang geacht voor planten.

Op basis van de gegevens met betrekking tot vee (5.3.2.) is het ook niet mogelijk een voldoende onderbouwde aanvaardbare F-concentratie voor de bodem vast te stellen. De beschikbare gegevens geven echter aan, dat de huidige concentraties in het algemeen niet tot problemen zullen leiden.

- Lucht

De voor dit milieucompartiment afgeleide NOEC-waarden met betrekking tot planten en vee zijn samengevat in tabel 5.7.

De atmosferische NOEC-waarden voor planten zijn gebaseerd op de resultaten van begassingsexperimenten met cultuurgewassen. In deze experimenten werden de gewassen blootgesteld aan HF, de meest fytotoxische F-verbinding. Ten opzichte van de situatie in het veld waarin fluoride ook in de vorm van andere, minder fytotoxische verbindingen aanwezig kan zijn, is er dus sprake van een "worst-case" situatie. Gegevens om NOEC-waarden af te leiden voor deze andere F-verbindingen ontbreken.

Tabel 5.7. Atmosferische NOEC-waarden met betrekking tot het voorkómen van ongewenste effecten bij gewassen en vee

"Doelgroep" Criterium		Concentratie in $\mu\text{g F.m}^{-3}$			
		24-uurs-	maand-	3-maands-	
		gemiddelde			
Planten	Bescherming van planten, exclusief enkele zeer gevoelige soorten	0,76	0,34	0,27	*
Vee	Het voorkómen van pathologische veranderingen, afwijkend gedrag en vermindering van agrarische waarde	0,8 (in het beweidingsseizoen)** 0,3 (in het winterseizoen)			**

* Gebaseerd op begassings-experimenten, uitgevoerd met HF

** Gebaseerd op atmosferische concentraties van bij pH ≥ 2 oplosbare fluoriden

De NOEC-waarden met betrekking tot planten worden geacht veilig te zijn voor de meeste planten. Omdat bij de afleiding van deze NOEC-waarden twee experimenten, waarin bij bepaalde cultivars van kastulpen en bij gladiool na een relatief korte blootstellingstijd (variërend van 4 tot 9 dagen) al

een lagere effect-concentratie werd gevonden (gemiddeld ca. $0,15 \mu\text{g F.m}^{-3}$), buiten beschouwing zijn gelaten, zijn bij de aangegeven NOEC-waarden effecten op de meest gevoelige plantesoorten te verwachten.

De atmosferische NOEC-waarden met betrekking tot vee zijn afgeleid van de relatie tussen F-gehalte in veevoer en (het ontbreken van) effecten enerzijds, en van de relatie tussen F-gehalten in veevoer (gras) en atmosferische F-concentraties anderzijds. Beide waarden zijn gebaseerd op een aanvaardbaar geacht maximaal gehalte in het voer van 55 mg.kg^{-1} drooggewicht. Een eventuele verhoging van de F-inname vanuit drinkwater is hierbij buiten beschouwing gelaten, omdat de inname vanuit het voeder verreweg de grootste bijdrage levert aan de blootstelling. De voor het winterseizoen aangegeven concentratie is in de praktijk voor landbouwhuisdieren van weinig betekenis, omdat bijna al het rundvee 's winters op stal staat en voeder krijgt dat 's zomers geteeld is (zie hoofdstuk 4). Ook vee (schapen) dat wel het grootste deel van het jaar buiten verblijft, wordt in de regel bijgevoerd met 's zomers geteelde voedergewassen.

Uitgaande van deze gegevens worden 24-uursgemiddelde atmosferische concentraties (maximum dagwaarden) van $0,3$ en $0,8 \mu\text{g F.m}^{-3}$ in respectievelijk het winterseizoen en het beweidingsseizoen beschouwd als "veilig" voor zowel vee (inclusief de meest gevoelige categorie, namelijk jong rundvee) als planten (met uitzondering van de meest gevoelige soorten).

Op basis van de zeer beperkte informatie met betrekking tot in het wild levende dieren lijken de hiervoor genoemde atmosferische NOEC-concentraties ook voldoende veiligheid te bieden voor deze organismen. Ten aanzien van wilde planten is er geen reden om aan te nemen dat deze gevoeliger zijn dan de onderzochte cultuurgewassen, zodat de aangegeven NOEC-concentraties voor beide typen planten waarschijnlijk in dezelfde mate veilig zullen zijn.

5.5.4. Materialen

Er zijn geen gegevens die erop wijzen dat fluoriden bij de huidige atmosferische concentraties een rol spelen in de aantasting van materialen. Niet-levende materialen worden voldoende beschermd bij concentraties die geen schade toebrengen aan gevoelige gewassen.

Het aandeel van waterstoffluoride in de totale zure depositie, en daarmee de invloed op materialen, is verwaarloosbaar.

waar behalve stofafscheiding met electrofilters geen afgasreiniging gericht op de gasvormige componenten wordt toegepast, zou dezelfde techniek kunnen worden geïnstalleerd. Een andere mogelijkheid is adsorptie aan aluinaarde en afvangst met een doekfilter. De emissie kan zo worden gereduceerd van 13 tot ca. 1 ton F per jaar.

De investeringskosten van een systeem met adsorptie aan aluinaarde en een doekfilter worden geschat op f. 4 miljoen en de jaarlijkse kosten op f. 0,5 miljoen.

- IJzer- en staalproductie

De emissie naar de lucht bij de basismetaalindustrie betreft deels rest-emissie uit een gaswasser (pelletfabriek). Het rendement zal hier weinig kunnen worden verbeterd. Bij de sinterfabriek vindt geen fluorafvangst plaats. Momenteel wordt nagegaan of een gasreiniging noodzakelijk is, met name vanwege zwaveldioxide-emissies, die in elk geval binnen 5 jaar aanzienlijk moeten worden gereduceerd. Indien een dergelijke afgasreiniging wordt geïnstalleerd zal het fluoride eveneens worden afgevangen, met een rendement van ca. 70-90%. De emissievermindering is dan ruim 30 ton per jaar.

De kosten van deze mogelijke maatregelen liggen naar verwachting voor de investering in de orde van f. 150 miljoen. In het buitenland wordt bij sinterfabrieken meestal een combinatie van een electrofilter en een SO₂-gaswasser toegepast.

Bij de staalfabrieken zal de fluoride-emissie in de toekomst afnemen ten gevolge van procesaanpassingen. De mate van vermindering is onbekend.

6.2.4. Overige chemische industrie

Zoals in hoofdstuk 2 reeds is aangegeven, is de emissie bij de productie van pigmenten reeds aanzienlijk gereduceerd. Verdergaande maatregelen zijn voor de chemische industrie niet beschouwd.

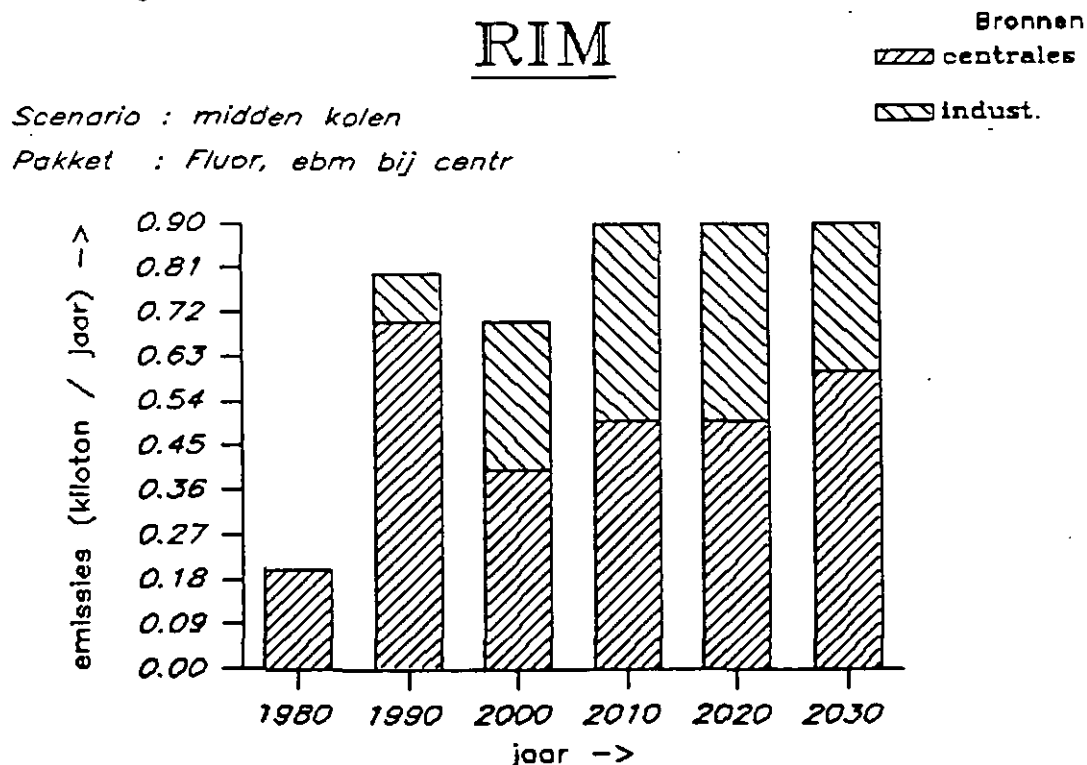
6.2.5. Energiewinning

De fluoremissies, die bij stoken van kolen in Nederland vrijkomen, zijn momenteel onbestreden. In de komende jaren zullen echter, in verband met strengere emissie-eisen ten aanzien van met name zwaveldioxide, rookgasreinigingsinstallaties worden toegepast bij de bestaande en nieuw te bouwen

kolengestookte electriciteitsinstallaties. Hierdoor zal de emissie van fluoride eveneens worden gereduceerd. Er wordt verwacht dat fluoride voor zo'n 70% zal worden verwijderd.

Daartegenover staat dat naar verwachting de koleninzet de komende jaren aanzienlijk zal stijgen. Daarvoor kunnen diverse scenario's worden opgezet, die in het kader van verzuring ook zijn uitgewerkt. In figuur 6.2. is te zien, hoe groot de F-emissie de komende decennia binnen de uitgangspunten van het zogenoemde midden-kolen scenario zal zijn met inbegrip van voorgenomen rookgasreiniging. In figuur 6.3. is aangegeven, wat bereikt kan worden met extra maatregelen, waarbij in een of andere vorm kalk wordt gedoseerd en die dus niet alleen effect hebben op zwaveldioxide, maar ook op fluoriden. Recente ontwikkelingen maken het echter waarschijnlijk dat in de nabije toekomst een ander scenario beter met de praktijk overeen zal komen, het laag gas-scenario. In figuur 6.4. worden de emissies van energiecentrales binnen deze scenario's vergeleken.

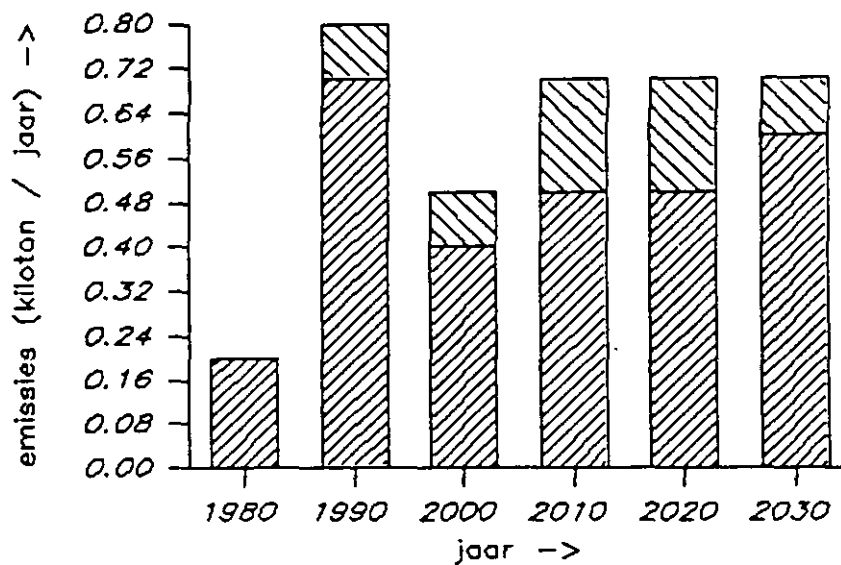
Of in de toekomst in Nederland kolenvergassing zal worden toegepast is nog onduidelijk. De fluoride-emissie naar de lucht bij kolenvergassing is naar verwachting gering, omdat het gas gekoeld wordt met water, waardoor Cl en F worden verwijderd.



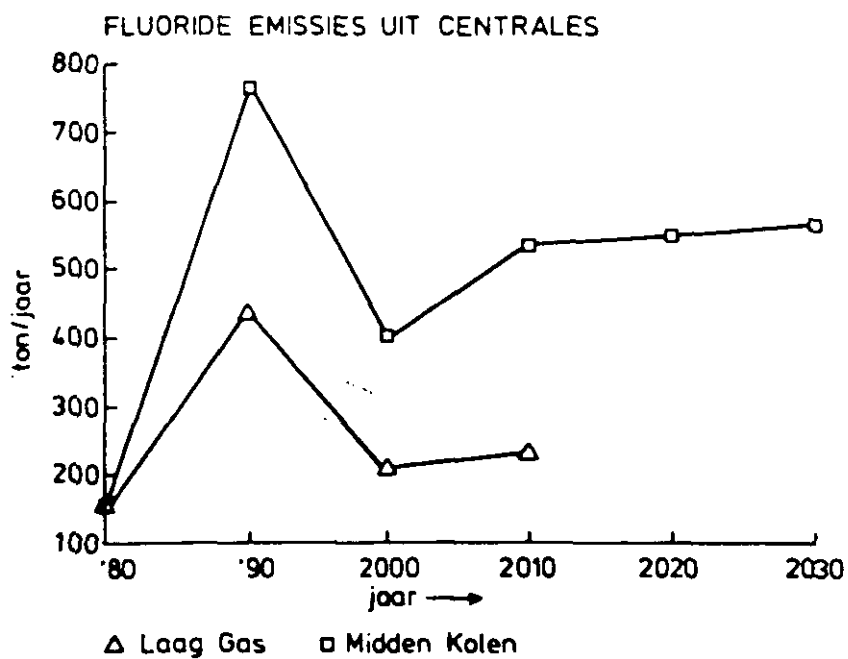
Figuur 6.2. Verwachte F-emissies ten gevolge van energiewinning conform het midden-kolen scenario, waarbij de voorgenomen rookgasreiniging is inbegrepen (RIVM-RIM)

Scenario : midden kolen

Pakket : Fluor, extra maatr



Figuur 6.3. Effect van extra maatregelen (kalkdosering) op de verwachte F-emissies ten gevolge van energiewinning zoals beschreven in fig. 6.2.



Figuur 6.4. Vergelijking van de emissies binnen het laag-gas en midden-kolen scenario

6.2.6. Diffuse emissies

Naar mogelijke emissiebeperking bij glasbewerking en lassen is in dit kader geen nadere studie verricht. Beperking van het gebruik bij tandheelkundige toepassingen is niet aan de orde. Mogelijk leidt fosfaatverwijdering als derde trap op rioolwaterzuiveringsinstallaties tot verdergaande fluoride-verwijdering.

6.2.7. Afvalstoffenverwerking

De belangrijkste emissiebronnen bij de verbranding van afvalstoffen zijn de elf (grote) afvalverbrandingsinstallaties. Uit de literatuur (Haskoning, 1984) blijkt, dat het grootste deel van de F-emissie gasvormig is (HF).

Door de huidige emissiebeperkende technieken wordt het fluoride niet afgescheiden, behalve in één geval, waar gaswassing wordt toegepast en de fluoride deels in het water komt. In de komende jaren zal emissiebeperking bij nieuwe en bestaande installaties noodzakelijk worden ten gevolge van strengere emissie-eisen.

Verdere emissiebeperking naar de lucht bij afvalverbrandingsinstallaties is mogelijk door installatie van separate nageschakelde rookgasreinigingssystemen. In principe zijn natte, semi-droge en droge systemen beschikbaar. Nadeel van het natte systeem is het ontstaan van een afvalwaterstroom. Voordeel is echter de garantie, dat strenge emissie-eisen (met name voor zware metalen) kunnen worden gehaald, terwijl dat bij droge systemen onduidelijk is. De emissiebeperking kan worden gezien als een autonome ontwikkeling. Uitgaande van de situatie in 1985 zal ca. 45 ton F uit de luchtstromen worden verwijderd. De toekomstige emissie uit deze bron is mede afhankelijk van de hoeveelheid te verbranden materiaal.

6.3. **SAMENVATTING EN CONCLUSIES**

In tabel 6.2. zijn de eerdergenoemde mogelijkheden en kosten van emissiebeperking van fluoriden samengevat. Een aantal maatregelen moet (mede) worden gezien in het licht van andere problemen. Dit geldt voor maatregelen bij kolencentrales, bij afvalverbranding en bij de basismetaalindustrie. De eerste twee kunnen worden beschouwd als voorgenomen maatregelen. De emissiebeperking, die wordt aangegeven, is berekend ten opzichte van de situatie in 1985.

De lozingen van fluoriden vinden grotendeels plaats op zout of brak water. Dit is altijd als niet problematisch beschouwd en om die reden zijn er nauwelijks uitwerkingen van plannen om deze lozingen tegen te gaan. In het algemeen kan worden gesteld, dat lozingen van waswater uit gasreinigingsinstallaties kunnen worden vermeden door over te schakelen op droge gasreinigingssystemen. Indien daarbij een produkt ontstaat, dat niet voor hergebruik in aanmerking komt, is het restprodukt veelal chemisch afval.

Tabel 6.2. Mogelijkheden en kosten van emissiebeperking naar de lucht

Emissie-oorzaak	Maatregelen	Emissie-reductie (ton F.jaar ⁻¹)	Kosten (f x 10 ⁶) inves- jaarlijks tering	
Industrieel				
- ontsluiting fosfaaterts	divers bij fosfor-zuurproduktie	1-5	> 1,5	?
- grofkeramische industrie	rookgasreiniging *	570	ca. 30	ca. 10
- fijnkeramische industrie	idem	28	ca. 1,5	ca. 0,5
- glasvezel-industrie	procesaangepassing, evt. met beperkte rookgasreiniging	30	autonoom	
- glasindustrie	rookgasreiniging (wassers)	60	13,5	7,5
	aanpassen grond/hulpstoffen	18 (max.)	?	gering of nul
- aluminium-industrie	- verbetering gaswassing	120	70-100	20
	- ventilatielucht hallen, •f	100	?	?
	- nieuw electrolyse-proces (+ midden-bediende ovens)	12	4	0,5
- basismetale-industrie	adsorptie aan aluinaarde en doekfilter bij anode-bakovens	30	ca. 150	?
Energiewinning	gasreiniging sinter-fabriek	380 (gem.)	autonoom	
Verbranding	rookgasreiniging*	45	autonoom	
huishoudelijk afval	idem*			

* Deze maatregelen worden in principe getroffen om de emissie van andere stoffen dan fluoriden te beperken (met name zwaveldioxide). De kosten kunnen dan ook niet zonder meer aan de vermindering van fluoremissies worden toegeschreven.

7. BEDRIJFSECONOMISCHE GEVOLGEN

7.1. BAKSTEENFABRIEKEN

Indien niet nader gespecificeerd, zijn de gegevens uit deze paragraaf ontleend aan Haskoning (1986).

Het aantal baksteenfabrieken is in de afgelopen 25 jaar sterk afgenomen. In 1961 waren er nog 238 bedrijven tegen 64 in 1985 (CBS, 1987). De afzet van straat- en metselstenen is in de afgelopen tien jaar met in totaal 35% gedaald. Deze daling is veroorzaakt door het instorten van de bouwmarkt in de jaren 1980-1982. In de periode 1982-1986 schommelde de afzet rond de 2700 kton per jaar. In 1985 bedroeg de omzet f. 408 miljoen (CBS, 1987). De werkgelegenheid nam met meer dan 10% per jaar af van meer dan 11.000 in 1961 tot 2.000 werknemers in 1985. Tijdens de saneringsronde 1980-1982 werd de produktiecapaciteit met 35% verminderd, waarbij meer dan de helft van de oorspronkelijke 4.600 werknemers hun baan verloren. Driekwart van de bedrijven heeft minder dan 50 werknemers en een gemiddelde omzet van f. 10 miljoen per jaar.

De baksteenafzet is sterk afhankelijk van de conjunctuurgevoelige bouwmarkt. Tot 1990 wordt door het Koninklijk Verbond van Nederlandse Baksteenfabrikanten een zeer geringe stijging van de binnenlandse afzet verwacht (KNB, 1987). Het Centraal Planbureau (CPB, 1985) verwacht ook op de langere termijn slechts een zeer geringe groei van de bouwactiviteiten: 0-2% tot 2000. De vooruitzichten voor de export zijn redelijk. In 1984 werd 23% van de produktie geëxporteerd, hoofdzakelijk naar West-Duitsland. Echter ook daar nemen de bouwactiviteiten af en is sprake van toenemende concurrentie. De bedrijfstak verwacht de export op peil te houden en hoopt op enige groei (KNB, 1987). De invoer van bakstenen is al jarenlang zeer gering, wat duidt op een sterke positie op de binnenlandse markt (EZ, 1980).

In 1979 was de financiële positie van de baksteenindustrie gunstig: het rendement was goed en het eigen vermogen bedroeg gemiddeld ruim 50% van het totale vermogen (EZ, 1980). De opbrengst per steen daalde tussen 1979 en 1983 met 20% en bereikte pas in 1985 weer het niveau van 1979. Aan de kostenkant had de prijsstijging van energie in 1979 een negatieve uitwerking. Het bakken van steen is energie-intensief, wat blijkt uit het aandeel van 30% energiekosten in de totale produktiekosten. Door genoemde oorzaken lagen de afzetprijzen in de jaren 1980-1985 gemiddeld 5-15% onder de kostprijs. Van bedrijf tot bedrijf zijn er echter verschillen. Over het

algemeen kunnen de kapitaalintensievere, energiezuinigere tunneloven-bedrijven, mits zij beschikken over voldoende eigen vermogen, rendabel produceren. In 1986 is door een stabiele markt gecombineerd met dalende energieprijzen, het gemiddelde rendement weer op een redelijk niveau gekomen (KNB, 1987).

De toepassing van rookgasreiniging met behulp van het droge systeem betekent een kostenstijging voor de baksteenfabrieken van 1-3%. Bij het mogelijk maken van (goedkoop) storten of hergebruik van het bij rookgasreiniging geproduceerde HF-houdende kalkgrit en kalkpoeder kunnen de extra kosten met ca. 15% beperkt worden. De benodigde investeringen van f. 14 miljoen komen overeen met 35% van het gemiddeld investeringsbudget voor de baksteenindustrie in de jaren 1981-1985 (KNB, 1987) en van het ook te verwachten investeringsniveau. Voor de hele sector gemiddeld is dit, zij het met moeite, mogelijk op te brengen. Gezien de verschillen in produktiewijze en rentabiliteit bestaat wel de kans dat relatief verouderde bedrijven in de problemen komen.

7.2. FOSFAATKUNSTMESTINDUSTRIE

De fosforzuurproducerende bedrijven staan momenteel sterk in de belangstelling vanwege de lozing van afvalgips op de Nieuwe Waterweg. Deze slurry is verontreinigd met onder andere cadmium, koper en fluoriden.

In de basisdocumenten Cadmium en Koper (RIVM, 1987), alsmede in de bedrijfstakgewijze milieustudie Kunstmeststoffenindustrie (Berenschot/Tebodin, 1987) is al veel aandacht besteed aan de bedrijfseconomische gevolgen van de reductie van met name de cadmiumlozingen. De kosten die hiermee gepaard gaan bedragen f. 15 miljoen per jaar en betekenen een kostprijsverhoging van ca. 5%. De bedrijfseconomische gevolgen worden voor-al bepaald door het tempo waarin de lozingen teruggedrongen moeten worden, de mogelijke afzet van gipsblokken in de bouw (afhankelijk van toekomstig bouwstoffenbesluit) en de vraag of ook in EG-verband gewerkt wordt aan terugdringing van cadmium in kunstmest.

De fosfaatkunstmestindustrie vormt een internationaal georiënteerde bedrijfstak met een verzadigde markt en een scherpe concurrentie. De gevoeligheid voor prijsveranderingen is groot. Gezien de wisselvallige rentabiliteit van de laatste jaren is het weerstandsvermogen van beide bedrijven gering. Sluiting ervan zal leiden tot een verlies van 1.300 arbeidsplaatsen en een daling van het nationaal inkomen met f. 200 miljoen.

Nieuwe investeringsplannen rond de verwerking van fluoridehoudende afvalstromen (silica- en fluorwaterstofzuurproduktie) worden dan eveneens twijfelachtig.

Fluoremissies naar de lucht hebben tot dusverre slechts geleid tot relatief geringe schadevergoedingseisen van veehouders. In het Rijnmondgebied gaat het om minder dan tienduizend gulden per jaar voor elk emitterend bedrijf, exclusief de veterinaire-technische begeleidingskosten.

Het lijkt aannemelijk dat kostenstijgingen als gevolg van maatregelen bij de op- en overslag fosfaaterts zullen worden doorberekend aan de afnemers.

7.3. FOSFAATWASMIDDELENINDUSTRIE

Het gebruik van fosfaathoudende wasmiddelen staat vanwege het vermestingsprobleem nog steeds ter discussie. Het streven van het milieubeleid is er op gericht de produktie en het gebruik sterk te verminderen en te vervangen door fosfaatloze wasmiddelen. Hiermee zullen ook de lozingen en de emissies van fluoriden waarschijnlijk afnemen.

Bepaling van de economische gevolgen van emissiebeperking van fluor is bovendien niet goed mogelijk, gezien de onzekerheid over de emissies. Wel kan worden opgemerkt dat de op dit moment betaalde schadevergoedingen aan veehouders niet onaanzienlijk zijn (ruim een ton per jaar).

7.4. PRIMAIRE ALUMINIUMINDUSTRIE

De aluminiumindustrie vormt een intermediaire bedrijfstak. De produktie is sterk afhankelijk van ontwikkelingen op de grondstoffenmarkt (prijzen, wisselvalligheid van de aanvoer) en van ontwikkelingen op verschillende afzetmarkten. De belangrijkste afnemers van aluminium vormen de transportmiddelenindustrie (auto's, treinen, vliegtuigen), de electrotechnische industrie, de bouwnijverheid (ramen en deuren) en de (drank- en conserven-) verpakkingsindustrie. De economische ontwikkeling is op elk van deze afzetmarkten verschillend.

Hoewel het gebruik van aluminium nog steeds stijgt, blijft de produktie daarvan achter door een toenemende terugwinning van aluminium uit afval. In 1984 werd ongeveer 15% van het in Nederland gebruikte aluminium teruggewonnen. Aangenomen wordt dat dit percentage tot 50-60% zou kunnen stijgen (Metaalinstituut TNO, 1984). De aluminiumindustrie is een sterk internationaal opererende en multinationalaal georganiseerde bedrijfstak. Ca. 90%

van de in Nederland geproduceerde hoeveelheid wordt geëxporteerd. Op de exportmarkten is sprake van sterke concurrentie, in toenemende mate met Oosteuropese en ontwikkelingslanden. Specialisatie in hoogwaardige producten wordt daardoor voor de Nederlandse industrie noodzakelijk. Na terugval in de produktie met 10% tussen 1980 en 1983, is er momenteel weer een stijgende lijn en is zelfs sprake van een nagenoeg volledige bezettingsgraad. Met een jaarlijkse produktiewaarde van bijna f. 1,4 miljard en een werkgelegenheid van ruim 2.000 arbeidsplaatsen behoort de aluminium-industrie tot de grootschalige bedrijfstakken. Energie en grondstoffen vergen 70-80% van de kostprijs. Door de hoge energie-intensiteit van het produktieproces is de bedrijfstak kwetsbaar voor concurrentie uit landen met goedkope energie. Lage energiekosten waren overigens twintig jaar geleden een belangrijke reden om zich in Nederland te vestigen. Het weerstandsvermogen van de bedrijfstak is redelijk.

De in hoofdstuk 6 voorgestelde verbeterde gaswassing brengt jaarlijkse kosten met zich mee van bijna 8 % van de toegevoegde waarde. Dit zal de positie van de bedrijven ten opzichte van die in het buitenland aanzienlijk verzwakken.

7.5. IJZER- EN STAALINDUSTRIE

De ijzer- en staalindustrie is een internationaal georiënteerde bedrijfstak, welke al vele jaren te kampen heeft met een grote over-capaciteit. In Europees verband wordt gewerkt aan herstructurering en produktiebeperking. Door kostenverlaging kunnen de Hoogovens rendabel blijven opereren. Na enige jaren met een redelijke rentabiliteit, zal 1987 naar verwachting verliesgevend worden afgesloten. De lage dollarkoers is hieraan debet. Toekomstige kostendalingen zullen tot 1990 gepaard gaan met een verlies van ca. 3.500 arbeidsplaatsen, ofwel 20% van het personeels-bestand. Het bedrijf wordt momenteel vanuit diverse oogpunten door het milieubeleid geconfronteerd met kostenstijgingen. In 1985 bedroegen de totale milieu-kosten van het bedrijf naar schatting f. 125 miljoen jaar, ofwel 1,5-2% van de totale produktiekosten. Ten behoeve van emissie-beperking van SO₂, NO_x, benzeen, cadmium en fijn stof zal ruim f. 20 miljoen per jaar extra nodig zijn. De voorgestelde maatregelen hebben ook een aanzienlijk rendement ten aanzien van de beperking van F-emissies. Daarnaast zijn milieu-uitgaven nodig voor de beperking van afvalwater-lozingen en de verwerking van

chemisch afval (oxykalkslik, hoogovenslib, afgevangen vlieg-assen en verbrandingsresten).

7.6. GLASVEZELINDUSTRIE

De produkten van de glasvezelindustrie worden gebruikt ter versterking van kunststoffen met toepassingen in de carrosseriebouw, jachtbouw, silo's, pijpleidingen en dergelijke. De vooruitzichten van de glasvezelindustrie zijn goed.

De glasvezelindustrie is een relatief grootschalige en op de internationale afzetmarkt gerichte bedrijfstak. Een lage dollarkoers leidt tot druk op de prijzen en resultaten en maakt de internationale concurrentiepositie ongunstiger (AKZO, 1986). Het is een vrij arbeidsintensieve bedrijfstak, waarvan het weerstandsvermogen redelijk is.

Het meest uitgebreide pakket van maatregelen gaat gepaard met jaarlijkse kosten van f. 7,5 miljoen. Ten opzichte van de toegevoegde waarde is dit naar schatting meer dan 10%, hetgeen zonder meer inhoudt, dat het aanzienlijke kosten betreft. De groei en de investeringen bij het bedrijf wijzen echter op een zeker vertrouwen in de toekomst en het is dan ook niet duidelijk of deze kosten onoverkomelijk zijn.

7.7. VUILVERBRANDING

Milieukosten bij vuilverwerkingsbedrijven worden in de regel doorberekend aan de producenten van het afval, welke op deze wijze hetzij een economische prikkel ondervinden om het ontstaan van afval te verminderen, danwel goedkopere wijzen zoeken om het afval kwijt te raken. Economische gevolgen zijn eerder in indirecte zin te verwachten, bijvoorbeeld bij bedrijven die veel afval produceren, dan bij de vuilverbrandingsbedrijven zelf.

7.8. LANDBOUW

Bedrijfseconomische gevolgen voor de landbouw hebben niet te maken met de kosten van mogelijke emissiebeperkende maatregelen, maar zijn het gevolg van schade door fluoriden aan het produkt. Voor het maken van een schatting van de economische schade aan de agrarische produktie door luchtverontreiniging in Nederland is gebruik gemaakt van de kalkpapier- en effectmetingen die in het Nationaal Meetnet Luchtverontreiniging zijn verricht

(Van der Eerden et al., 1986). Daaruit blijkt dat de schade op lokale schaal slechts een fractie is van de schade op nationale schaal: respectievelijk f. 3 miljoen per jaar en f. 650 miljoen per jaar. Het aandeel van fluoride daarin is geschat op respectievelijk f. 1,5 miljoen en f. 50 miljoen. Overigens dient hierbij te worden aangetekend, dat met lokaal de schade rondom ca. 10 grote bronnen wordt bedoeld. In de praktijk zijn er meer puntbronnen, waarbij over lokale schade kan worden gesproken.

Deze schade wordt grotendeels veroorzaakt door effecten in de sierteelt en door vermindering van de consumptie-kwaliteit van gras en ander veevoer. Berekeningen met gebruikmaking van nieuwe meetresultaten en recente informatie over de toxiciteit van fluoride leveren concrete aanwijzingen dat bovengenoemde schade op nationale schaal een onderschatting is en eerder in de orde van grootte van f. 90 miljoen per jaar moet liggen. Tussen 50 en 150% van het gemiddelde blootstellingsniveau over de periode 1980-1986 (verder aangeduid met: "huidige" niveau) blijkt de schade bij benadering lineair toe te nemen met toenemende fluorideverontreiniging:

$S = -34,8 + 1,28\%F$. Hierin is S de schade op nationale schaal in f. 10^6 en % F het percentage van de fluorideverontreiniging ten opzichte van het huidige niveau.

Bijna de helft van de schade komt in Zuid-Holland voor (24% door grasland dat met fluoride is verontreinigd en 25% door schade in de akker- en tuinbouw). In Gelderland komt 23% van de totale fluoride schade voor (21% in grasland en 2% in de akker- en tuinbouw). Bij een fluorideverontreiniging van meer dan 150% van het huidige niveau neemt de schade meer dan evenredig toe met toenemende verontreiniging. Overigens zijn de hier besproken schadeberekeningen alleen mogelijk als een aanzienlijke hoeveelheid "expert judgement" aan de huidige kennis over fluoride-effecten toegevoegd wordt. De betrouwbaarheid van de uitkomsten is op dit moment nog moeilijk te toetsen. Zeker is dat de uitkomsten die in procenten zijn uitgedrukt betrouwbaarder zijn dan die welke in absolute financiële termen zijn uitgedrukt. De genoemde bedragen voor schade hebben direct betrekking op produktieverlies. In de regel worden deze verwerkt in de prijs, waardoor de bedrijfseconomische gevolgen landelijk gezien zeer gering zijn.

Naast de economische schade zijn er effecten van fluoriden op de agrarische produktie die moeilijk in geld zijn uit te drukken. Rondom de Hoogovens bijvoorbeeld is er een schadevergoedingsregeling, waarbij zeer gevoelige plantesoorten buiten deze regeling vallen. Hoewel de regeling over het algemeen naar tevredenheid van beide partijen functioneert, krijgt de

tuinder hierdoor een assortimentskeuze-beperking opgelegd, die financieel niet gecompenseerd wordt. In de veeteelt is iets vergelijkbaars te noemen: in sommige gebieden wordt door het regelmatig voeren van anti-fluorkorrels de fluoride-vergiftiging bij vee binnen aanvaardbare grenzen gehouden. De veetelers hebben echter vaak moeite met het feit dat hun vee chronisch "medicijnen" moet slikken. Bovendien is deze toediening (2x daags) arbeidsintensief en de arbeidsuren worden niet vergoed.

Beperking van de F-emissies zal de genoemde schade uiteraard beperken, maar gezien de vele veronderstellingen bij de kwantificering hiervan is niet getracht deze baten af te wegen tegen kosten voor andere bedrijfstakken.

7.9. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In tabel 7.1. zijn de belangrijkste gegevens over de besproken bedrijfstakken weergegeven.

Tabel 7.1. Overzicht bedrijfseconomische kenmerken bedrijfstakken

<i>Bedrijfstak</i>	<i>Structuur (bedrijfs- grootte)</i>	<i>Markt- situatie</i>	<i>Internationale concurrentie</i>	<i>Weerstands- vermogen</i>
<i>Baksteenindustrie</i>	<i>klein</i>	<i>redelijk</i>	<i>gering</i>	<i>redelijk</i>
<i>Fosfaatkunstmest</i>	<i>groot</i>	<i>slecht</i>	<i>groot</i>	<i>zwak</i>
<i>Aluminiumindustrie</i>	<i>groot</i>	<i>redelijk</i>	<i>groot</i>	<i>redelijk</i>
<i>IJzer- en staalind.</i>	<i>groot</i>	<i>slecht</i>	<i>groot</i>	<i>redelijk</i>
<i>Glasvezelindustrie</i>	<i>middel</i>	<i>goed</i>	<i>aanzienlijk</i>	<i>redelijk</i>

Geconcludeerd wordt dat milieukostenstijgingen relatief aanzienlijk zijn voor de aluminiumindustrie en de glasvezelindustrie. De laatste bedrijfstak kan dit wellicht iets beter opvangen, maar dit kan niet met zekerheid worden gesteld.

Bij de Hoogovens is sprake van een cumulatie van extra milieu-eisen in een tijd, waarin juist door daling van de produktiekosten gestreefd wordt naar behoud van het marktaandeel. Ook zonder deze extra milieu-eisen zullen al ca. 3.500 arbeidsplaatsen verdwijnen.

De baksteenindustrie, die na een saneringsperiode een nieuw evenwicht gevonden lijkt te hebben, zal de kostenstijging met moeite kunnen opvangen. Zwakke bedrijven met verouderde ovens kunnen in de problemen komen.

Bij de fosfaatkunstmestindustrie is het tempo waarin aan nieuwe milieueisen voldaan moet worden cruciaal voor het voortbestaan van de bedrijfstak. Het milieubeleid gericht op de cadmiumproblematiek vormt hier de belangrijkste factor. Bij verdwijnen van de bedrijfstak zullen minimaal 1.300 arbeidsplaatsen verloren gaan. De mogelijke gevolgen van toekomstige maatregelen bij de produktie van polyfosfaten zijn niet bekend.

De gevolgen voor de landbouw zijn vooral lokaal (rond puntbronnen) en eventueel regionaal door schade aan siergewassen en verminderde melk-opbrengst. In de praktijk wordt op enkele plaatsen een schadevergoedingsregeling gehanteerd.

8. EVALUATIE

8.1. RISICO'S EN RISICOGROEPEN

8.1.1. Risico's voor de mens

Blootstelling aan fluoride door de mens vindt in hoofdzaak plaats via orale inname; de inhalatoire inname is verwaarloosbaar, ook in gebieden met relatief hoge atmosferische F-concentraties. Er zijn aanwijzingen dat fluoride een essentieel element is, dat in ieder geval een rol speelt bij de ontwikkeling van het gebit en het skelet. Een lage fluoride inname werkt preventief met betrekking tot tandbederf, met name bij kinderen. Een hoge inname kan leiden tot tandfluorose (gebitsafwijkingen) en botfluorose (skeletafwijkingen).

De informatie met betrekking tot de risico's van zowel lage als verhoogde F-concentraties voor de mens is beperkt. De beschikbare gegevens zijn onvoldoende om een minimaal benodigde inname vast te stellen. Voor Nederland wordt een F-concentratie van 1 mg.l^{-1} in het drinkwater als optimaal beschouwd: bij deze concentratie is er sprake van een effectieve remming van tandbederf en blijft het optreden van tandfluorose binnen aanvaardbare grenzen. Een concentratie van $1,5\text{--}2 \text{ mg.l}^{-1}$ wordt met betrekking tot het optreden van tandfluorose beschouwd als maximaal aanvaardbaar. Met betrekking tot botfluorose wordt een totale dagelijkse orale inname (vanuit alle bronnen) van 5 mg beschouwd als maximaal aanvaardbaar, geldend bij een levenslange blootstelling. De gegevens worden te beperkt geacht om de minimaal benodigde en maximaal aanvaardbare hoeveelheden naar leeftijd te differentiëren.

De Nederlandse bevolking neemt per persoon naar schatting minimaal 1,4 en maximaal 6,0 mg F per dag in. Gezien dit traject wordt geconcludeerd dat het huidige blootstellingsniveau in het algemeen geen risico inhoudt voor de bevolking. Dit temeer daar het gegeven minimum en maximum zijn gebaseerd op een cumulatie van "worst-case" situaties. Een mogelijke risicogroep met betrekking tot een te hoge F-inname wordt gevormd door personen met nier-aandoeningen; vanwege een verhoogde fluoride-retentie ligt de totale maximaal aanvaardbare orale inname ruwweg een factor 3 lager. Het is niet bekend om hoeveel personen dit gaat in Nederland. Vanwege de variatie in F-gehalten in voedingsmiddelen en drinkwater en het al of niet gebruiken van fluoride-houdende tandpasta en andere tandheelkundige preparaten is het in

principe mogelijk dat een deel van de bevolking een te lage danwel een te hoge fluoride inname heeft. Er zijn echter geen aanwijzingen dat dit in de praktijk ook inderdaad het geval is.

Met betrekking tot de inhalatoire blootstelling kan worden geconcludeerd dat bij de huidige atmosferische concentraties (ook rondom bronnen) geen gezondheidsschadelijke effecten te verwachten zijn. Dit geldt ook ten aanzien van de concentraties van binnenlucht: alleen onder zeer bijzondere omstandigheden (in geval van verblijf in houten woningen behandeld met een fluor-houdend houtconserveringsmiddel) kan mogelijk wel een effect (op de longfunctie en op de donkeradaptatie van het oog) optreden.

8.1.2. Cultuurgewassen en vee

- Cultuurgewassen

Lokaal maar ook regionaal wordt de in hoofdstuk 5 voorgestelde maximale jaargemiddelde waarde overschreden. Van de gewassen die in Nederland worden geteeld vindt door fluoride dan ook oogstreductie plaats ten aanzien van bloemen, bloembollen, bomen en potplanten onder glas. Naast schade aan grasland (vermindering van consumptie-kwaliteit van gras en ander veevoer) treedt als gevolg van de oogstreductie ook schade op in de akker- en tuinbouw (sierteelt). Op provinciale schaal is de schade het grootst in Zuid-Holland, gevolgd door Gelderland en Zeeland. In de provincies Groningen, Friesland, Drenthe, Overijssel, Noord-Holland, Noord-Brabant en Flevoland is de procentuele oogstreductie verwaarloosbaar klein. Deze verschillen worden niet alleen veroorzaakt door verschillen in het niveau van de luchtverontreiniging door fluoride, maar tevens door verschillen in produktiewaarde van het gewas per oppervlakte-eenheid (hierbij dient de kanttekening geplaatst te worden dat naast fluoride -met name HF- vooral zwaveldioxide en ozon verantwoordelijk zijn voor de oogst-reductie door chemische luchtverontreiniging; zo heeft een evenredige afname van de ozonconcentratie een ca. 5 maal grotere invloed op de produktie van de gewassen dan HF).

In sommige gevallen bestaat er een schadevergoedingsregeling welke naar tevredenheid van betrokken partijen functioneert, maar waardoor de tuinder een assortimentskeuze-beperking krijgt opgelegd die financieel niet wordt gecompenseerd.

- Vee

Gebaseerd op een aanvaardbaar geacht maximum dagwaarde in het voeder van 55 mg.kg^{-1} (drooggewicht), werd een atmosferische NOEC-waarde afgeleid van 0,8 en $0,3 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ (daggemiddelde) voor respectievelijk het beweidingsseizoen en het winterseizoen. In de praktijk is de voor het winterseizoen afgeleide waarde van weinig betekenis voor het rundvee, omdat bijna al dit vee 's winters op stal staat en voeder krijgt dat in de zomer is geproduceerd (ander vee zoals schapen zijn minder gevoelig). In het beweidingsseizoen wordt lokaal, maar deels ook op regionale schaal in de eerder aangegeven probleemgebieden de advieswaarde overschreden. Rekening houdende met de bijdrage van andere bronnen (drinken van gecontamineerd slootwater) treden op basis hiervan in deze gebieden mogelijk nadelige effecten bij vee op. Opgemerkt wordt dat deze bijdrage (maximaal ca. 20%) aan de totale belasting niet is verdisconteerd in de afgeleide atmosferische NOEC-waarde: gezien de grote onzekerheden in de afleiding wordt dit weinig relevant geacht.

Het aantal koeien dat lokaal aan verhoogde F-concentraties is blootgesteld wordt geschat op ca. 2000. Ook hier bestaan er in sommige gevallen schadevergoedingsregelingen en krijgt het vee regelmatig anti-fluorkorrels toegediend om de fluoride-intoxicatie binnen aanvaardbare grenzen te houden.

8.1.3. Risico's voor ecosystemen

- Aquatisch milieu

Met betrekking tot aquatische organismen en ecosystemen worden totaal F-concentraties van $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ (voor zoetwater) en 5 mg.l^{-1} (voor zeewater) beschouwd als maximaal aanvaardbaar bij langdurende blootstelling.

In de meeste Nederlandse binnenwateren liggen de kwartaalgemiddelde concentratieniveaus een aantal malen lager dan $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$; derhalve worden in deze wateren bij de huidige concentraties geen nadelige effecten verwacht.

In het grensgebied van de Maas en in wateren in emissiegebieden wordt, afhankelijk van het seizoen (de hoogste waarden worden waargenomen tijdens de zomerperiode, waarin gezien de hogere watertemperatuur fluoride meer toxisch is) de als maximaal aanvaardbaar beschouwde concentratie benaderd dan wel overschreden. Aangenomen wordt dat dit ook voor de Westerschelde geldt. In het Kanaal van Gent naar Terneuzen en in sommige sloten in emissiegebieden ligt de concentratie veelal hoger dan $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Wel is in

het Kanaal van Gent naar Terneuzen in de afgelopen 10 jaar een afname in de totaal F-concentraties waarneembaar: werden tussen 1978 en 1980 nog regelmatig kwartaalgemiddelde concentraties gemeten van rond de 8 mg.l^{-1} , na 1985 zijn deze niveaus gedaald van 4 tot $1,5\text{--}2 \text{ mg.l}^{-1}$. Deze reductie is mogelijk het gevolg van het stoppen van de fosforzuur-productie. Bij dergelijke concentratieniveaus kunnen nadelige effecten optreden.

Op basis van de beperkte gegevens kunnen geen specifiek gevoelige soorten worden aangegeven.

Met betrekking tot de kustwateren zijn geen gegevens over de F-concentratie voorhanden; een risico-evaluatie is derhalve niet mogelijk. Gezien echter het natuurlijke gehalte in zeewater en het gehalte in het instromende zoete water wordt aangenomen dat de F-concentratie hier geen kritische factor is.

- Terrestrisch milieu

Met betrekking tot in het wild levende terrestrische organismen en ecosystemen zijn de gegevens onvoldoende om een aanvaardbare concentratie voor bodem of lucht vast te stellen.

Betreffende effecten op organismen en processen in de bodem zijn geen gegevens voorhanden. Gezien echter de relatief hoge natuurlijke gehalten die in de bodem aanwezig zijn, lijkt deze blootstellingsroute voor terrestrische ecosystemen relatief minder kritisch. Deze aanname dient echter nader onderbouwd te worden (zie 8.6.).

Ten aanzien van de hogere "wilde" planten kan alleen worden uitgegaan van de gegevens verkregen uit experimenten met cultuurgewassen. Op basis hiervan kan worden gesteld dat de opname en effecten van fluoride via de bodem van ondergeschikt belang zijn en de belasting via de lucht (met name met HF) kritisch is. Op basis van begassingsexperimenten met cultuurgewassen werd afgeleid dat een 24-uursgemiddelde en een maandgemiddelde concentratie van resp. $0,8$ en $0,3 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ geen schade berokkent aan het merendeel van de gewassen. Deels regionaal, maar zeker op lokale schaal worden in Nederland deze niveaus overschreden. Op basis hiervan kan worden aangenomen dat de natuurlijke vegetatie door de huidige concentratieniveaus schade ondervindt. Deze aanname wordt versterkt door het gegeven dat de afgeleide concentratie-niveaus geen volledige bescherming bieden voor zeer gevoelige sierteeltgewassen. De omvang van de schade en de gevolgen voor het milieu zijn echter niet aan te geven.

Met betrekking tot de fauna zijn er voldoende aanwijzingen om te veronderstellen dat de fluoride-tolerantie zoals vastgesteld voor de belangrijkste

soorten landbouwhuisdieren deels vertaalbaar is naar in het wild levende herkauwers (herten en reeën). Indien uitgegaan wordt van de atmosferische NOEC-waarden zoals voorgesteld voor vee (0,8 en 0,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$; maximale daggemiddelden voor respectievelijk het beweidings- en winterseizoen) kan gesteld worden dat in de winter deze waarde op nationale schaal wordt overschreden, en in het beweidingseizoen deels regionaal, maar zeker op lokale schaal wordt overschreden. Daarbij is het niet uit te sluiten dat bij in het wild levende herkauwers eerder fluorose optreedt dan bij landbouwhuisdieren. Factoren die hierbij een rol spelen zijn:

- de relatief hogere depositie langs bosranden (ca. een factor 1,8 hoger vergeleken met weilanden) en daarmee gepaard gaande hogere F-gehalten in vegetatie die door herten en reeën begraasd wordt,
- het (veelal) niet bijgevoerd worden gedurende de winterperiode, en
- het effect van andere stress veroorzakende omgevingsfactoren.

De populatie-dichtheid van deze diersoorten in gebieden met hoge emissies is onbekend. Ofschoon de populatie-dichtheid gezien de biotoopkarakteristieken gering verondersteld kan worden, kan geen uitspraak gedaan worden over de ernst van het effect.

8.1.4. Materialen

Er zijn geen aanwijzingen dat de huidige atmosferische F-concentraties materialen aantasten. Incidenteel is etsing waargenomen in houten huizen behandeld met een fluorhoudend houtverduurzamingsmiddel.

8.1.5. Overige effecten

Naar verwachting resulteren de huidige atmosferische F-concentraties niet in effecten op wereldschaal. Mogelijk spelen fluoriden een rol in waargenomen grootschalige effecten zoals de achteruitgang van de bossen. De beschikbare gegevens zijn echter niet bruikbaar om optredende effecten te relateren aan atmosferische F-concentraties. De bijdrage van de HF uit de stratosfeer (CFK's als bron) aan de troposferische F-concentratie leidt ook op langere termijn niet tot effecten op leefmilieu.

8.2. OVERSCHRIJDING VAN DE HUIDIGE NORMEN EN RICHTWAARDEN

8.2.1. Bodem en grondwater

Voor een multifunctionele bodem met geen of zeer weinig lutum geldt een referentiewaarde van 175 mg.kg^{-1} ; voor een standaardbodem met 25% lutum geldt een referentiewaarde van 500 mg.kg^{-1} (zie 1.2.1.). In Nederland zijn gemiddelde totaal F-gehalten waargenomen van ca. $60\text{-}550 \text{ mg.kg}^{-1}$, zonder karakterisering van de grond met betrekking tot het lutumgehalte. In tabel 8.1. is een ruwe schatting van de maximale fluoride accumulatie bij gelijkblijvende condities aangegeven, ervan uitgaande dat het fluoride ten gevolge van depositie op de bodem terecht komt en in de toplaag (bovenste 20 cm) aanwezig blijft en dat er geen uitspoeling, onttrekking via gewas of ploegactiviteit plaats vindt.

Tabel 8.1. Maximale fluoride accumulatie in de toplaag van de bodem na 25 jaar bij gelijkblijvende emissies

Schaal	Depositie ($\text{mg F.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$)	Toename F-gehalte in 25 jaar (mg F.kg^{-1})	% van de referentie- waarde	
			standaardbodem met 25% lutum	bodem zonder lutum
Nationaal	60	5	1	3
Regionaal	60-110	5-10	1- 2	3- 6
Lokaal	60-750	5-60	1-12	3-34

De betekenis van een dergelijke toename voor het milieu en voor land- en tuinbouw is niet bekend. Het kan echter worden aangenomen dat een belangrijk deel immobiel en niet biologisch beschikbaar is als gevolg van adsorptie en precipitatie. Indien het niveau en de duur van de belasting zodanig is dat het adsorptiecomplex in evenwicht is met de bodemoplossing, kan het fluoride dat door depositie op de bodem terecht komt zich volledig naar het grondwater verplaatsen. Hierbij kunnen de volgende concentraties in het grondwater ontstaan:

- op nationale schaal: ca. $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$
- op regionale schaal: ca. $0,2\text{-}0,4 \text{ mg.l}^{-1}$
- op lokale schaal : ca. $0,2\text{-}2,4 \text{ mg.l}^{-1}$

Dit houdt in dat op lokale schaal de F-concentratie in het grondwater de referentiewaarde ($0,5 \text{ mg.l}^{-1}$) en zelfs de huidige drinkwaternorm ($1,1 \text{ mg.l}^{-1}$) op termijn kan overschrijden. De termijn is sterk afhankelijk van de grondsoort (gehalte aluminiumoxiden, pH, lutumgehalte; zie par. 3.1.).

8.2.2. Water

Overschrijdingen van voorgestelde grenswaarde voor het zoete oppervlaktewater bestemd voor de bereiding van drinkwater ($1,0 \text{ mg.l}^{-1}$; zie tabel 1.4.) is sinds 1980 sterk afgenomen. De kwartaalgemiddelde gehalten liggen onder deze grens, met uitzondering van Zeeuwse wateren (Sas van Gent) en, mogelijk, een aantal kleinere wateren in emissiegebieden.

8.2.3. Lucht

Metingen rondom bronnen geven aan dat de F-concentraties over het algemeen in de afgelopen jaren zijn gedaald. Overschrijding van de huidige interim-grenswaarde vindt nog rondom een beperkt aantal bronnen plaats (Oost-Groningen, Sloegebied, en in mindere mate het Rijnmondgebied; zie ook tabel 8.2.). In de binnenlucht zullen over het algemeen de niveaus niet boven de concentraties in de buitenlucht liggen.

Op de werkplek wordt in een aantal gevallen de MAC-waarde, gebaseerd op totaal F-gehalte, overschreden. Het is onduidelijk in hoeverre dit ook geldt voor de recent voorgestelde MAC-waarde gebaseerd op wateroplosbare fluoriden.

8.2.4. Overig

De totale dagelijkse inname door de mens ligt in dezelfde orde als de eerder in de buitenlandse literatuur geadviseerde doses. De drinkwaternorm wordt niet overschreden. In alle besproken gecontamineerde gebieden overschrijdt het gehalte van het gras in de wintermaanden de norm voor veevoeder; hetzelfde geldt in een aantal gevallen voor kuilgras. De overschrijdingen geven een enigszins dalende trend te zien.

8.3. MEETSTRATEGIE

8.3.1. Bodem

Met betrekking tot de bodem lijkt, ondanks een mogelijk accumulatie-effect, een meetstrategie niet essentieel. Reden hiervoor is de beperkte biologische beschikbaarheid van fluoriden in de bodem (Van den Berg et al., 1988).

8.3.2. Water

De huidige meetnetactiviteiten met betrekking tot de rijkswateren worden als ruimschoots voldoende beschouwd; wellicht is een reductie van het aantal meetstations te overwegen. Aanbevolen wordt om in de kleinere (met name de geïsoleerde) wateren rondom lokale bronnen metingen te verrichten, aanvullend op de bepalingen in gras, teneinde beter inzicht te krijgen in de blootstellingsniveaus van het vee ter plaatse.

8.3.3. Lucht

Met betrekking tot het compartiment lucht kan men twee verschillende meetstrategieën volgen: (a) een meetstrategie gericht op het bepalen van een concentratie in de lucht of (b) een meer effectgerichte meetstrategie (bepaling in gras en kalkpapier, gerelateerd aan effecten op respectievelijk vee en planten, en biomonitoring aan tulpen en gladiolen).

Zoals eerder aangegeven kent de afleiding van een luchtconcentratie-norm een aantal onzekerheden. Nochtans heeft de begeleidingscommissie van het ministerie van VROM kenbaar gemaakt een concentratie-norm te prefereren boven een depositie- of een effect-norm. Een keuze voor een dergelijke benadering van de luchtkwaliteitseis heeft het voordeel dat een eenduidige relatie met de emissie van fluoride kan worden gelegd. Indien de emissie goed omschreven is, kan bovendien gebruik worden gemaakt van relatief goedkope verspreidingsmodellen die tevens goed inzicht geven in het ruimtelijk verspreidingspatroon en in de gevolgen van mogelijke emissie-reducties. Voor het bepalen van landelijke en regionale achtergrondconcentraties is, in aanvulling op modelberekeningen, meting van fluoride op ca. 10 stations van het LML voldoende. In verband met de gewenste nauwkeurigheid en het onderscheid in gas- en deeltjesvormig fluoride wordt

aanbevolen om hiervoor gebruik te maken van de dubbelfilter-methode. Met toepassing van de door Joziassse en Bikker (1986) voorgestelde modificaties kan hiermee een voldoende laag detectieniveau worden bereikt (ca. $0,04 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). Op drie stations kan aanvullend, ter validatie, het F-gehalte in gras worden bepaald. Om deze totaal-gehalten met de fluoride concentratie in de lucht te kunnen vergelijken is het noodzakelijk om op deze stations tevens het totaal-gehalte van fluoride in de lucht te bepalen. De thans toegepaste methoden voor de bepaling van fluoride kunnen dan worden ingekrompen (tulp, gladiool) danwel vervallen (kalkpapiermethode).

8.4. VOORSTEL VOOR MILIEUKWALITEITSEISEN

Met betrekking tot de bescherming van het milieu is noch door de wetenschap noch vanuit het beleid een eenduidige filosofie ontwikkeld ten aanzien van het gewenste beschermingsniveau. Het is derhalve vooralsnog onduidelijk welke effecten als onacceptabel te beschouwen zijn en welke risico's in termen van de mate van waarschijnlijkheid van optreden van deze effecten aanvaardbaar zijn. Deze problematiek komt met name bij fluoriden sterk naar voren. Ook de emissie-effect relaties zijn niet altijd goed bekend. Om deze reden is voor het water- en luchtcompartiment niet één advieswaarde, maar zijn meerdere alternatieve waarden gegeven.

8.4.1. Bodem en grondwater

Met betrekking tot de bodem is het gezien het ontbreken van gegevens niet mogelijk een voorstel tot milieukwaliteitsdoelstelling te doen. Mede gezien het geringe accumulatieve karakter van fluoride wordt echter aangenomen dat de effecten op de bodemflora en -fauna weinig kritisch zijn. Derhalve is er vooralsnog geen reden om af te wijken van de eerder voorgestelde referentiewaarden voor de bodem en grondwater. In navolging van de voorstellen tot normen voor de andere milieucompartimenten zou echter overwogen kunnen worden de referentiewaarden uit de drukken in de oplosbare (biologisch beschikbare) fractie, mede afhankelijk van de afweging betreffende eenvoud en kosten van analyse-gang en de mate van handhaafbaarheid).

8.4.2. Oppervlaktewater en sediment

Met betrekking tot het zoete oppervlaktewater werd op basis van de beschikbare toxiciteitsgegevens voor waterorganismen een maximale concentratie van $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ totaal-F afgeleid. Deze waarde is uitsluitend gebaseerd op toetsen die uitgevoerd zijn met het in zoetwater goed oplosbare natriumfluoride. Gezien dit gegeven mag deze waarde beschouwd worden als $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ opgelost fluoride. Omdat uitsluitend deze F-fractie (NEN 6453: bepaling van totaal vrij en complexe fluoriden, opgelost) in het meetnet voor waterkwaliteitsonderzoek in de rijkswateren bepaald wordt, wordt $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ opgelost fluoride voorgesteld als maximale concentratie voor het zoete oppervlaktewater. Een concentratie van $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ stemt overeen met het voor de mens toxicologisch maximaal aanvaardbare niveau in drinkwater met betrekking tot het optreden van tandfluorose (zie 8.1.1.) en de door de EEG voorgestelde grenswaarde voor oppervlaktewater bestemd voor de bereiding van drinkwater (zie tabel 1.4.). Daar staat tegenover dat in Nederland de grenswaarde voor oppervlaktewater bestemd voor de bereiding van drinkwater alsook de norm voor drinkwater lager zijn gesteld, nl. respectievelijk 1,0 en $1,1 \text{ mg.l}^{-1}$. De keuze van het maximum toelaatbare niveau varieert derhalve van 1,0 tot $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$.

Conform de recente beleidsuitgangspunten ligt de streefwaarde op 1% van het maximaal aanvaardbare niveau (dus $0,01\text{-}0,015 \text{ mg.l}^{-1}$), danwel op het achtergrondniveau ($0,01\text{-}0,3 \text{ mg.l}^{-1}$), indien de af te leiden streefwaarde het natuurlijke achtergrondniveau onderschrijdt. De keuze van de ondergrens varieert derhalve van $0,01\text{-}0,3 \text{ mg.l}^{-1}$.

De huidige referentiewaarde voor het grondwater ($0,5 \text{ mg.l}^{-1}$) ligt tussen de bandbreedtes van de voorgestelde grens- en streefwaarde in.

8.4.3. Lucht

Normen en advieswaarden met betrekking tot de concentratie in de lucht zijn indirect uit effecten danwel schade afgeleid. De onzekerheid hierin is groot en vraagt om nader onderzoek. Bij de keuze van de soort kwaliteitseis speelt tevens mee dat afhankelijk van het effect een wisselend gedeelte van het voorkomende fluoride betrokken is. Bij een kwaliteitseis die gericht is op het beschermen van planten gaat het vooral om gasvormige en de bij pH 4 oplosbare fluoriden; bij een kwaliteitseis die bescherming van het vee beoogt zijn ook de bij pH 2 oplosbare fluoriden van belang. Ten aanzien van

de in hoofdstuk 5 afgeleide advieswaarden geldt, gezien de voorkomende concentraties in lucht, dat de maximum daggemiddelde waarden het meest beperkend zijn. In het onderstaande overzicht is naast het daggemiddelde tevens tussen haakjes aangegeven, welk jaargemiddelde danwel seizoensgemiddelde hiermee globaal overeenkomt (bij pH 1 oplosbaar, gekozen op basis van meettechnische redenen), en wordt aangegeven welke bescherming geboden wordt:

- $0,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ ($0,05 \mu\text{g.m}^{-3}$) als maximum daggemiddelde gedurende het gehele jaar (dus ook in de winter) ter bescherming van de wilde fauna (herten en reeën).
- $0,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ ($0,13 \mu\text{g.m}^{-3}$) als maximum daggemiddelde ter bescherming van de (meeste) cultuurgewassen en wilde flora.
- $0,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ ($0,13 \mu\text{g.m}^{-3}$ seizoensgemiddelde; $0,18 \mu\text{g.m}^{-3}$ jaargemiddelde) als maximum daggemiddelde in het beweidingseizoen ter bescherming van het vee en wilde fauna (herten en reeën).

8.5. BENODIGDE EN HAALBARE EMISSIEREDUCTIES

8.5.1. Bodem

De risico's, die er bestaan voor vee en andere dieren, worden in belangrijke mate bepaald door de gehalten in de gewassen en in veel mindere mate door de bodemconcentratie. Voor de vegetatie is de belasting vanuit de lucht het belangrijkste. Emissiereductie naar de bodem zou kunnen worden gerealiseerd door verlaging van het F-gehalte in kunstmest, maar dit is vanwege het geringe belang niet beschouwd.

8.5.2. Water

De concentraties, waarbij effecten optreden worden in de Nederlandse wateren niet of nauwelijks overschreden. Het is zelfs niet uitgesloten dat een eventuele geringe toename in zoet water geen problemen oplevert. Dit laatste kan van belang zijn bij de keuze van luchtzuiveringstechnieken.

Wat betreft de reststroom bestaat er met betrekking tot de luchtzuiveringstechnieken verschil tussen de natte en droge systemen.

In het eerste geval is dit afvalwater: indien dit wordt geloosd, betekent dit een toename van de F-concentratie. Een dergelijke toename kan bij

lozing op een klein water wellicht leiden tot overschrijding van de voorgestelde maximum waarde, maar in de meeste gevallen zal sprake zijn van lozing op de grote rivieren. Zo zou het toepassen van natte systemen bij de keramische industrie met lozing van het waswater bij een goede menging leiden tot een toename van de F-concentratie in de grote rivieren van minder dan 5%. Gezien het verschil tussen de huidige concentraties in de grote rivieren (ca. $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ in de Rijn en Rijnakken en ca. $0,2-1,3 \text{ mg.l}^{-1}$ in de Maas) en de toxicologisch maximaal toelaatbare concentratie ($1,5 \text{ mg.l}^{-1}$) is het effect van een dergelijke toename aannemelijkerwijs niet aantoonbaar.

Droge systemen brengen een (chemisch) afvalprobleem met zich mee. Toepassing van droge systemen levert in ieder geval meer dan 1000 ton chemisch afval. Het is onzeker, of hiervoor hergebruiksmogelijkheden bestaan.

8.5.3. Lucht

Er is getracht enig inzicht te verkrijgen in de bijdrage van de diverse bronnen aan de huidige F-concentraties in verschillende gebieden, teneinde te kunnen schatten, welke F-concentraties met welke maatregelen kunnen worden gehaald.

Onderscheiden zijn de bronnen in het gebied, Nederlandse bronnen buiten het gebied en buitenlandse bronnen. De bijdragen van elk van deze bronnen afzonderlijk is niet overal even goed vast te stellen. De cijfers, gepresenteerd in tabel 8.2. moeten dan ook als indicatief worden beschouwd.

De haalbaarheid van bepaalde waarden voor het F-gehalte van de buitenlucht kan slechts globaal worden getoetst, waarbij voorbij wordt gegaan aan mogelijke veranderingen in de buitenlandse emissies. Dit is per gebied uitgewerkt, waarbij de situatie rond individuele bronnen in enkele gevallen wordt aangestipt. Als richtwaarden voor de discussie worden aangehouden 0,05 (het niveau waarbij de mens en, in belangrijke mate, het milieu beschermd worden); 0,2 (ongeveer overeenkomend met het niveau waarbij het vee gedurende de beweiding beschermd is) en, de huidige ontwerp-grenswaarde, $0,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ (jaargemiddelden; zie ook 8.4.3.). In de bijdrage van Nederlandse bronnen buiten de specifieke gebieden is ook de invloed van kolenverbranding bij elektriciteitscentrales meegenomen. Ondanks voorgenomen maatregelen is er een toename van de emissie te voorzien ten gevolge van toenemende inzet van kolen (midden kolen scenario). De

gemiddelde bijdrage aan de F-concentratie in de buitenlucht hiervan is in de orde van grootte van $0,001 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Tabel 8.2. Globale indicaties van de bijdragen aan de F-concentraties (in $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; jaargemiddeld) in verschillende Nederlandse gebieden van buitenland, binnenlandse bronnen buiten het gebied en de bronnen in het gebied zelf (het laatste aangegeven in piekwaarden voor de gemiddelden per km^2)

Gebied	Achtergrondconcentratie		Bijdrage bronnen in het gebied (piekwaarden) *	Totaal
	Buitenland	Binnenland		
Oost-Groningen	0,03-0,04	0,006-0,01	0,4 -1,9	0,4 -2,0
Gelderland (riv.)	0,06-0,08	0,02 -0,03	0,15-0,2	0,2 -0,3
Zuid-Limburg	0,08-0,12	0,005-0,01	0,1 -0,2	0,2 -0,3
Zeeuws Vlaanderen	0,07-0,1	0,05 -0,2	0,03-0,05	0,15-0,35
Slogebied	0,07-0,09	0,01 -0,015	0,4 -1,3	0,5 -1,4
Rijnmond	0,06-0,08	0,02 -0,04	0,1 -0,2	0,15-0,3

* Berekend; inclusief een onbekende fractie onoplosbare fluoride

- Oost-Groningen

In dit gebied worden de concentraties in de lucht voornamelijk bepaald door twee bedrijven. Deze hebben een beperkte, maar niet geheel te verwaarlozen onderlinge beïnvloeding wat de heersende F-concentraties betreft. Opgemerkt moet worden, dat nog hogere concentraties worden berekend boven de Waddenzee nabij een van de bedrijven. Emissiebeperking is in principe mogelijk, in aanzienlijke mate bij de glasvezelproductie, in mindere mate bij de aluminiumproductie. Het is onwaarschijnlijk (indien de geëmitteerde fluoride voor een groot deel uit oplosbaar fluoride bestaat) dat met de beperkte emissie reductie in het gebied rond de aluminiumfabriek de F-concentratie beneden de $0,2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ komt, gemiddeld over een km^2 wellicht net onder de $0,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (dit zou specifiek voor deze situatie moeten worden uitgewerkt).

- Gelderland (rivierengebied)

Dit gebied heeft een niet te verwaarlozen beïnvloeding van buiten, maar staat vooral onder invloed van de baksteenfabrieken. De bijdrage van deze fabrieken aan de F-concentratie in dit gebied is zodanig, dat de waarde $0,2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ wellicht niet overal wordt gehaald. Het verhogen van de schoorsteen

is daarvoor geen oplossing. Dit betekent, dat de bedrijven moeten overgaan op rookgasreiniging. Daarbij voldoen in principe alle in hoofdstuk 6 besproken technieken. Regionaal is er dan geen overschrijding meer te verwachten en op specifieke punten rond individuele bedrijven evenmin, uitgezonderd indien $0,05 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ als richtwaarde wordt gehanteerd.

De kosten van deze technieken zullen mogelijk een beperkt aantal zwakkere bedrijven in de problemen brengen.

Een concentratie van $0,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ levert op regionale schaal geen problemen in de huidige situatie. Overschrijdingen rond individuele bronnen zijn denkbaar. Het verhogen van de schoorsteen is dan voor de meeste bedrijven voldoende.

- Zuid-Limburg

Dit door veel buitenland omgeven gebied kent een grote beïnvloeding vanuit België en West-Duitsland. Toch moet de aanpak bij de grof- en fijnkeramische industrie, zoals voor Gelderland beschreven, eventueel aangevuld met maatregelen bij kolenverbranding ook hier voldoende zijn om onder de $0,2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ te komen, maar een niveau van $0,05 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ is niet haalbaar.

- Zeeuws-Vlaanderen

In Zeeuws-Vlaanderen wordt de achtergrondconcentratie aanzienlijk beïnvloed door bronnen in België en bronnen in het Sloegebied. Bedrijven ter plaatse dragen slechts beperkt bij. Voorzover dit kan worden ingeschat wordt de waarde van $0,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ wel gehaald, maar de piekwaarden liggen niet veel lager. Voor verdere verlaging moeten vooral de bronnen van 'buiten' (zie Sloegebied) worden gesaneerd.

- Sloegebied

Het Sloegebied staat sterk onder invloed van twee bronnen, waarvan er één wellicht groter is dan tot nu toe is aangenomen (produktie polyfosfaten: slak-aftap). Voor beide geldt, dat er van een emissiebeperking, zoals is uitgewerkt in hoofdstuk 6, niet veel verbetering valt te verwachten. Voor de polyfosfatenproduktie verkeert men in een stadium van bronnenonderzoek, waarbij de bekende bronnen reeds zijn aangepakt. Voor de aluminiumfabriek is een emissiebeperking mogelijk, maar deze is beperkt gezien de huidige tamelijk lage emissiefactor. Het is dan ook onwaarschijnlijk (indien de geëmitteerde fluoride voor een groot deel uit oplosbaar fluoride bestaat) dat de waarde van $0,2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ kan worden gehaald en zelfs de twee keer zo

hoge concentratie is moeilijk op alle plaatsen te realiseren. Dit wordt mede veroorzaakt door het feit, dat de bedrijven in elkaars nabijheid zijn gesitueerd.

- Rijnmond

In dit gebied zijn in de tachtiger jaren zodanige reducties gerealiseerd, dat inmiddels de bijdragen van buitenaf (België, Sloegebied, kolencentrales) van dezelfde orde van grootte zijn. De F-concentraties, berekend voor arealen van 1 km^2 , liggen onder de $0,4 \mu\text{g.m}^{-3}$. Een belangrijke bron is de op- en overslag van fosfaaterts. Het gaat daarbij echter om deeltjes met slecht oplosbare F-verbindingen. Verdere emissiereducties zijn beperkt mogelijk (fosforzuurfabrieken, afvalverbranding). Daarmee kan men onder de waarde van $0,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ komen, maar er zijn meer op dit gebied toege-spitste berekeningen en metingen nodig om hierover zekerheid te verkrijgen.

In tabel 8.3. wordt de haalbaarheid van de drie beschouwde F-concentraties samengevat.

Tabel 8.3. Globale indicatie van de haalbaarheid van F-concentraties (in $\mu\text{g.m}^{-3}$; maximale jaargemiddelden) in diverse gebieden met in hoofdstuk 6 beschreven maatregelen (zie ook tabel 8.2.)

Gebied	Haalbaarheid			
	0,05	0,2	0,4	0,4
	gemiddeld per km^2			op 1 plek
Oost-Groningen	--	-	+	-
Gelderland	--	++	*	++
Zuid-Limburg	--	++	*	++
Zeeuws Vlaanderen	--	-	*	*
Sloegebied	--	--	+	--
Rijnmond	--	+	++	++

-- niet haalbaar

- haalbaarheid is onwaarschijnlijk (afhankelijk van de emissie-verhouding van oplosbaar/niet oplosbaar fluoride van betreffende bedrijven)

+ wellicht haalbaar

++ haalbaar

* geldt reeds

8.6. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Met betrekking tot de op basis van toxicologische gegevens geformuleerde advieswaarden kan het volgende worden geconcludeerd:

- Ten aanzien van de bodem en het grondwater zijn onvoldoende ecotoxicologische gegevens beschikbaar om een advieswaarde af te leiden. Wel zijn er aanwijzingen dat effecten op bodemflora en -fauna minder kritisch zijn. Derhalve is er vooralsnog geen reden af te wijken van de eerder voorgestelde referentiewaarden.
- Ten aanzien van het zoete oppervlaktewater en onderwaterbodem blijkt de ernst van de emissie-bronnen in Nederland sterk te verschillen door het verschil in de speciatie van de geëmitteerde F. Als bovengrens wordt een concentratiegebied variërend van 1,0-1,5 mg opgelost $F.l^{-1}$ geadviseerd, als ondergrens wordt een concentratiegebied van 0,01-0,3 $mg.l^{-1}$ aanbevolen.
- Ten aanzien van de buitenlucht liggen de toxicologische advieswaarden lager dan de thans bestaande interim-grenswaarde ($0,4 \mu g.m^{-3}$). Deze waarde is in geheel Nederland haalbaar door het treffen van emissie-reducerende maatregelen in Nederland met uitzondering van rond enkele bronnen (Oost-Groningen, Sloegebied). Het traject van de advieswaarden ($0,05-0,2 \mu g.m^{-3}$ jaargemiddeld) wordt desondanks dan nog naar verwachting respectievelijk nationaal tot regionaal overschreden; voor het onderste traject is een internationale aanpak vereist om tot een reductie tot de gewenste niveaus te komen. De voorgestelde advieswaarden berusten echter op overdrachtsfactoren en concentratie-effectrelaties waarbij veronderstellingen zijn gedaan, waarvan een aantal echter een betere onderbouwing verdienen, zeker gezien de mogelijke ernst en omvang van de effecten enerzijds en de niet onaanzienlijke bedrijfseconomische gevolgen van mogelijke emissie-reducerende maatregelen anderszijds.

Nader inzicht is wenselijk ten aanzien van:

- * met name de relatie tussen de emissies, luchtconcentraties en gehalten in gras en andere gewassen die geconsumeerd worden,
- * bevestiging van de speculatieve aanname dat de effecten op de bodemflora en fauna weinig kritisch is, mede gezien het geringe accumulatieve karakter en de beperkte beschikbaarheid,

- * het verspreidingspatroon en het fourageer-gedrag van herten en reeën, een mogelijke belangrijke risico-groep, en de rol van de eerder genoemde daarbij van belang zijnde factoren,
- * de mogelijk grotere gevoeligheid van groen-blijvende planten, en daarmee van de mogelijke bijdrage van de huidige F-concentraties in de achteruitgang van de bossen,
- * de slak-aftap als emissie-bron bij de productie van polyfosfaten in de fosfaaterts-verwerkende industrie.

9. REFERENTIES

9.1. REFERENTIES HOOFDSTUK 1

- Banks, R.E. en H. Goldwhite (1966)
 Fluorine chemistry
 Handbook of experimental pharmacology (F.A. Smith ed.), 20, 1
 Springer Verlag, New York
- Contaminantenboekje (1987)
 Staatsuitgeverij, 's Gravenhage
- Durrant P.J. en B. Durrant (1962)
 Introduction to advanced inorganic chemistry
 Longman Group Limited, London
- EEG (1975)
 Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen
 Nr. L 194
- Ekstrans, J., L.O. Boreus en P. de Chateau (1981)
 Br. Med. J., 283, 761-762
- Elrashidi en Lindsay (1986)
 Food and Nutrition Board USA (1980)
 Recommended dietary allowances, 9th edition
 National Academy of Sciences, Washington D.C.
 (Voeding, 1986, nr.6)
- Gall, J.F. (1966)
 Hydrogen fluoride
 Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 2nd ed., 9, 610-625
 John Wiley & Sons, New York
- Gemert, L.J. van, et al. (1984)
 Compilation of odour threshold values in air
 Supplement V, CIVO-TNO rapport no. A 84
- Gezondheidsraad (1981)
 Advies inzake advieswaarden voor anorganische fluoriden in de buiten-
 lucht
- Horton, C.A. (1962)
 Fluorine
 Practice of analytical chemistry (J.M.Kolthoff en P.J.Elding, eds.)
 7, [2], 207-334
- IAWR (1986)
 Rijn memorandum 1986
 Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsge-
 biet
 ISBN 90 70071 04 2
- Interprovinciaal Documentatiecentrum (1985)
 Overzicht normen luchtkwaliteit MIC-waarden
 3de aanvulling, maart 1985
- Largent, E.G. (1983)
 Fluorine and compounds
 Encyclopaedia of occupational health and safety
 Col. 1, Geneva, ILO
- LSI (1985)
 Drinking water criteria document for fluoride
 Life Systems Inc. Cleveland OH., NTIS PB 86-118163
- Marktl, W. von (1986)
 Mineralwasser und Heilwasser in "sterreich" sterreichische
 Wasserwirtschaft, 38, Heft 3/4

- MPV/88 (1987)
 Milieuprogramma 1988-1991, voortgangsrapportage
 Tweede Kamer, vergaderjaar 1987-1988, 20202, nrs. 1-2
- Nationale MAC-lijst (1986)
 Directoraat Generaal van de Arbeid
 Voorburg
- Rusch, G.F. en L.R. Willis (1982)
 Renal tubular effects of sodium fluoride
 J. Pharmacol. Exp. Ther., 223, 275-279
- Smith, G.E. (1984)
 Toxicity of fluoride-containing dental preparations: a review
 The Science of the Total Environment, 43, 41-61
 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam
- Stephen, H. en T. Stephen (1963)
 Solubilities of inorganic and organic compounds
 Pergamon Press
- Stoffenbesluit Cosmetica (1986)
 Cosmeticabesluit (Warenwet) 1979
 Staatsblad 1980, 256
- TA Luft (1986)
 Technical constructions on air quality control
 Federal Ministry for Environment Nature Conservation and Reactor
 Safety
- TNO (1977)
 Milieunormen en criteria
 Delft
- VAR (1976)
 Eisen te stellen aan het oppervlaktewater waarin waterdieren leven die
 voor menselijke consumptie kunnen dienen
 Interim-rapport van de commissie van de Gezondheidsraad
 Verslagen Adviezen Rapporten
 VROM, Leidschendam
- VROM (1983)
 Leidraad bodemsanering
 VROM, Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage
- Waldbott, G.L. (1963)
 Fluoride in food
 Am. J. Clin. Nutr., 12, 455
- Waterleidingbesluit (1984)
 Staatsblad 345, 7 juni 1960, inclusief wijzigingen in werking getreden
 op 1 juli 1984
- Weast, R.C., H.J. Astle en W.H. Beyer (1986)
 CRC-Handbook of chemistry and physics
 Boca Raton, Fla., CRC Press, 1985-1986
- Wet Chemische Afvalstoffen (1984)
 Bijlage van het Koninklijk Besluit van 26 mei 1977
 Staatsblad 435
 Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage
- WGD (1987)
 Concept rapport van de Werkgroep van Deskundigen
 WGD rapport 87-49-4, augustus 1987
- WHO (1984a)
 Fluorine and fluorides
 Environmental health criteria nr.36
 World Health Organization, Geneva

- WHO (1984b)
Guidelines for drinking-water quality
WHO, Geneva 1984
- Wibiwo, A.A.E. en R.L. Zielhuis (1986)
A health-bases recommended occupational exposure limit for fluorine, hydrogen fluoride and inorganic fluoride compounds, on behalf of the Group of Experts of the Directorate-General of Labour
Coronel Laboratorium, Academic Medical Centre, Faculty of Medicine, University of Amsterdam
Report No. 8605 R, August 1986

9.2. REFERENTIES HOOFDSTUK 2

- Aronds, C.A. (1976)
De massaastroom van fluor door Nederland
Werkgroep Fluor, Sectie Milieuchemie KNCV, 1976
- Berenschot (1987)
Milieustudie van twee fosforzuurfabrieken in Rijnmond
- Basisdocument Nitraat (1987)
Hoofdstukken 2 en 7, concept
- Basisdocument Cadmium (1987)
(J.Ros en W.Slooff, eds.) Hoofdstuk 8 en 9
Ministerie van VROM
- Bijl, P. en H.J. Huldy (1986)
Onderzoek naar bestrijding fluoremissies bij de non-ferro-metaal-industrie
rapport R 86/065 (vertrouwelijk), TNO
- CBS (1985)
Maandstatistiek van de buitenlandse handel per goederensoort c.q. per land
- DHV (1986)
Kolenreststoffen in Nederland: produktie, afzet en overschot
- Eurostat (1985)
Industry Statistical Yearbook. Theme 4 Energy and Industry, Serie A, Yearbooks 1985
- Eurostat (1986)
Industrial Production, Quarterly statistics, Theme 4 Energy and Industry, Serie B, Short-term trends 1986
- FAO (1986)
Fertilizer yearbook
Vol. 35, FAO Statistics Series No. 71
Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome 1986
- Haskoning, (1986)
Fluor- en stofuitworp van de grofkeramische industrie (concept)
Ministerie van VROM
- Haskoning, (1984)
Beperking luchtverontreiniging veroorzaakt door verbranding van afval
Ministerie van VROM
- Handbook of Emission Factors (1980)
Staatsuitgeverij, 's Gravenhage
- Handboek Modelvoorschriften Luchtverontreiniging (1986)
Hoofdstuk Ammoniak-, salpeterzuur- en kunstmestfabrieken
Staatsuitgeverij, 's Gravenhage

- Handbook of emission factors (1983)
Part 1, Non Industrial Sources and Part 2, Industrial Sources
Ministerie van VROM
- Industrial Statistic Yearbook (1983)
Volume II, Commodity Production Statistics 1974-1983
Department of International Economic and Social Affairs
Statistical Office of the United Nations, United Nations New York 1983
- International Energy Agency (1986)
Coal information, 1986
- Jeuring, Z. (1987)
Ministerie van Economische Zaken, hoofdafdeling kolen
persoonlijke mededeling
- Jonge, L.S., De (1985)
Baksteenindustrie en luchtverontreiniging
Lucht en omgeving, 162-165
- LEI (1986)
Jaarstatistiek van de kunstmeststoffen (1984/1985)
Landbouw-Economisch Instituut
- N.V.S.E.P. (1987)
Elektriciteitsplan 1987-1996
- Meij, R. et al. (1985)
Emissions and control of particulates of coal-fired power plants.
In: proceedings of the second US-Dutch International Symposium on
aerosols, Williamsburg, VA, USA, May 1985, chapter 29, 427-440
- PEO (1986a)
Luchtverontreiniging ten gevolge van de uitworp van kolengestookte
installaties
Stichting Projectbeheerbureau Energie Onderzoek
projectnr. 20.70-004.10
- PEO (1986b)
De emissie van luchtverontreinigende componenten door met kolen ge-
stookte elektriciteitscentrales
Stichting Projectbeheerbureau Energie Onderzoek
projectnr. 20.870.-012.40
- RIVM-LAE (1985)
Inventarisatie beperkingen verwijderingsmethoden
Deelproject 4 van het project klein chemisch afval (concept)
Ministerie van VROM
- Rijkswaterstaat, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
Kwaliteitsonderzoek in de rijkswateren, Verslag van de resultaten over
de kwartalen van 1985
- Somers, W. (jaartal onbekend)
Lasrook, Donaldson-Tonit B.V.
- Tjioe, T.I. (1986)
Nieuwe technologie fosforzuurproces
PT/Procestechneik 41, 11, 28-31
- TNO (1985)
Review of literature data on hydrogen fluoride
- Recycling (1986)
nr. 5, 20e jaargang, 133-137
- Water Research Center (1980)
Control of contamination: problems in the treatment and disposal of
sewage sludge
TR 156, 1980, WRC Process Evaluation, Stevenage
- Wei, M.W. (1975)
The Alcoa 446 process for the control of anode baking furnace fumes
Light Metals Proceedings Sess., New York, 261-268

9.3. REFERENTIES HOOFDSTUK 3

- Barnard W.R. en D.K. Nordstrom (1982a)
Fluoride in Precipitation - I. Methodology with Fluoride-selective Electrode
Atmospheric Environment, 16, 99
- Barrow, N.J. en A.S. Ellis (1986)
Testing a mechanistic model - III. The effects of pH on fluoride retention by a soil
J. of Soil Sci., 37, 287-293
- Blokzijl, P.J. (1977)
Meting van fluoriden in de buitenlucht
Publicatie TNO-IMG nr. 590
PT/Procestechniek 32 (7), 392-398
- Bower, C.A. en J.T. Stateher (1967)
Adsorption of fluoride by soils and minerals
Soil Sci. 103, 151-154
- Braen, S.N. en L.H. Weinstein (1985)
Uptake of fluoride and aluminum by plants grown in contaminated soils
Water Air Soil Poll., 24, 215-223
- Clegg, S.L. en P. Brimblecombe (1988)
Hydrofluoric and hydrochloric acid behaviour in concentrated saline solutions
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 705-710
- Chabra, R., A. Singh en I.P. Abrol (1979)
Fluorine in sodic soils
Soil Sci. Soc. Am. J., 44, 33-36
- Eck, G.T.M. van (1982)
Geochemie van zwevend materiaal in het Hollands Diep/Haringvliet
Proefschrift R.U. Utrecht
- Elrashidi, M.A. en W.L. Lindsay (1986a)
Solubility of aluminum fluoride, fluorite and fluorophlogopite minerals in soils
Soil Sci. Soc. Am. J. 50, 594-598
- Ferguson, J.F. en P.L. McCarthy (1971)
Effects of carbonate and magnesium on calcium phosphate precipitation
Environ. Sci. Technol. 5, 534
- Fluhler, N.K., J. Polomski en P. Blaser (1982)
Retention and movement of fluoride in soils
J. Environm. Qual., 11, 461-468
- Gezondheidsraad (1981)
Advies inzake advieswaarden voor anorganische fluoriden in de buitenlucht
Verslagen, Adviezen, Rapporten (VAR) no. 50
Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiene, Leidschendam
- Golterman, H.L. (1971)
Het voorkomen van fluoride en eventuele interacties met het eutrofiëringsproces in oppervlaktewateren
Water, 55, 309
- Harrison, R.M. en R. Perry (1986)
Handbook of air pollution analysis
University Press, Cambridge, 425

- Huang, P.M. en M.L. Jackson (1965)
Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soil
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29, 661-665
- MacIntire, W.H., A.J. Sterges en W.M. Shaw (1955)
Rate and effects of hydrofluoric acid added to four Tennessee Soils in a 4 year lysimeter study
Agric. Food Chem., 3, 777-782
- Murray, F. (1983)
Fluoride retention in sandy soils
Water, Air and Soil Poll., 20, 361-366
- Omuetti, J.A.I. en R.L. Jones (1977)
Fluoride content of soil from morrow plots over a period of 67 years
Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 1023-1024
- Peer en Volk (1986)
- Perrott, K.W., B.F.L. Smith en R.H.E. Inkson (1976)
The reaction of fluoride with soils and soil minerals
J. Soil Sci., 27, 58-67
- Polomski, J., H. Fluhler en P. Blaser (1982)
Accumulation of airborne fluoride in soils
J. Environm. Qual., 11, 457-461
- Polomski, J., H. Fluhler en P. Blaser (1982)
Aluminium
J. Environm. Qual., 11, 452-457
- Rijkswaterstaat (1976-1986)
Kwaliteitsonderzoek in de Rijkswateren
Verslag van de resultaten in de kwartalen van 1976 tot 1986
- Roorda van Eysinga, J.P.N.L. (1974)
De opname van fluoride door de wortel en de gevolgen voor diverse gewassen, in het bijzonder de fresia
Proefschrift, Uitg. PUDDOC Wageningen
- Slavek, J., H. Farrah en W.F. Pickering (1984)
Interaction of clays with dilute fluoride solutions
Water Air Soil Poll., 23, 209-220
- Stumm, W. en J.J. Morgan (1981)
Aquatic chemistry
2nd Edition, J.W. & S., N.Y. Chichesterm Brisbane, Toronto, 376
- Supharungsun, S. en M. Wainwright (1982)
Determination, distribution and adsorption of fluoride in atmospheric-polluted soils
Bull. Environm. Contam. Toxicol., 28, 632-636
- Tracy, P.W., C.W. Robbins en G.C. Lewis (1984)
Fluorite precipitation in a calcareous soil irrigated with high fluoride water
Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 1013-1016

9.4. REFERENTIES HOOFDSTUK 4

- Backer Dirks, O. en J. Tesink (1972)
Niet gepubliceerde gegevens
- Barelds, A.J. en D.H. Meijer (1986)
Onderzoek naar de uitdamping van HF in van geïmprepareerd hout gebouwde woningen
Keuringsdienst van Waren Assen, 1986

- Barnard W.R. en D.K. Nordstrom (1982a)
Fluoride in precipitation
I. Methodology with fluoride-selective electrode
Atmospheric Environment, 16, 99
- Barrow, N.J. en A.S. Ellis (1986)
Testing a mechanistic model. III
The effects of pH on fluoride retention
J. of Soil Sci., 37, 287-293
- Belcher R., M.A. Leonard en T.S. West (1959)
Submicro-methods for the analysis of organic compounds
Part X. Determination of fluorine
J. Am. Chem. Soc., 81, 3577
- Biersteker, K. en R.L. Zielhuis (1975)
De fluoridenbelasting in Borsele in 1974
- Bikker, M en L.Th. de Leu (1986)
Fluoriden in de buitenlucht, een overzicht van de meetgegevens in Nederland
Rapport MT-TNO, R86/108
- Braen, S.N. en L.H. Weinstein (1985)
Uptake of fluoride and aluminum by plants grown in contaminated soils
Water Air Soil Poll. 24, 215-223
- Centraal Bureau voor de Statistiek (CBS) (1986)
Luchtverontreiniging, metingen buitenlucht april 1985 - maart 1986
Staatsuitgeverij, 's Gravenhage
- Davison, A.W. en J. Blakemore (1980)
Rate of deposition, and resistance to deposition, of fluorides on alkali-impregnated papers
Environ. Pollut. (ser. B), 305-319
- Dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond (DCMR) (1986)
Jaarverslag 1984
- Eerden, L.J. van der (1983)
Fluoride-accumulatie in gras (voortgangsverslag II, 1983)
Instituut voor Plantenziektenkundig Onderzoek
- Eerden, L.J. van der, A.E.G. Tooneijck en J.H.M. Wijnands (1985)
Schade door luchtverontreiniging aan de agrarische produktie in Nederland
Instituut voor Plantenziektenkundig Onderzoek, Concept 14-5-1985
- Eerens, H.C., H. Schokking en J.A. van Jaarsveld (1988)
Berekening van concentratie en depositie van fluoride in Nederland
RIVM, in voorbereiding
- Eikmann, Th. et al. (1984)
The burden of population with fluoride - I. Communication: occurrence and effects on man (a survey of literature)
Wissenschaft und Umwelt, 3, 170-181
- Egmond, N.D. van, en C. Huygen (1979)
Evaluation of a meso-scale model of the dispersion of sulphur dioxide
Proc. 10th NATO/CCMS Intern. Techn. Meeting on Air Pollution Modeling and its Application (Rome)
- Ehrnebo, M. en J. Ekstrand (1986)
Occupational fluoride exposure and plasma fluoride levels in man
Int. Arch. Occup. Environ. Health 58, 179-190
- Elrashidi, M.A. en W.L. Lindsay (1982)
Chemical equilibria of fluorine in soils
A theoretical development
Soil Science, 141, 274-280

- 33schler, M. en H. Kretzdorn (1942)
Wein und Rebe, 24, 69
- Fonds, A.W. (1987)
Persoonlijke mededeling
RIVM
- Frant M.S. en J.W. Ross (1968)
Use of a total ionic strength adjustment buffer for electrode
determination of fluoride in water supplies
Analyt. Chem., 40, 1169
- Gaboire, R.P. (1957)
Fluoride and its hygienic importance
Karan, USSR (russisch)
- Geneesmiddelenbulletin (1982)
Fluoriden voor tandheelkundig gebruik
Jaargang 16, 14, 7 oktober 1982
- Gezondheidsraad (1981)
Advieswaarden voor anorganische fluoriden in de buitenlucht
- Giezen, J.J. van (1982, 1984)
De verontreiniging van de buitenlucht in Zeeland
Rapporten IMG-TNO G 1039 (oktober 1982) en G 1135 (januari 1984)
- Gisiger, (1968)
Fluoriden, 1, 21
- Hani, H. (1975)
Wechselwirkung von Fluorid mit einem mineralischen, illitachtigen
Boden und Veränderung in den darauf wachsende Maispflanzen
Schweiz. Landwirtsch. Forsch., 14, 189-210
- Hennig, K. en F. Villforth (1938)
Vorratspflege und Lebensmittelforschung, 1, 653
- Hout, K.D. van den, C. Huygen, W.A.M. den Tonkelaar en N.D. van Egmond (1983)
Stikstofoxiden in de Nederlandse buitenlucht/ Stikstofdioxide
Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
Rapport Lucht 15
- Jaarsveld, J.A. van, en D. Onderdelinden (1988)
RIVM, in voorbereiding
- Jansen, J. (MT-TNO, Delft) (1986)
Persoonlijke mededelingen
- Joziassse, J. en M.A. Bikker (1986)
Evaluatie van meetmethoden voor fluoriden in de atmosfeer
Rapport nr. 86-014071 MT-TNO, Apeldoorn
- Keuringsdienst van Waren Amsterdam (1987)
Persoonlijke mededeling
- KNMI en RIVM (1983, 1984, 1985 en 1986)
Chemical composition of precipitation over the Netherlands
Annual report ISSN 0169-1759 PEO
Stichting Projectbeheerbureau PEO
- Kusssmaul, H. en D. Muhlhausen (1979)
Hydrologische und hydrochemische Untersuchungen zur Uferfiltrationen,
Teil 3: Veränderungen der Wasserbeschaffenheit durch Uferfiltrationen
und Trinkwasseraufbereitung
GwF-Wasser/Abwasser, 120, 320-329
- Larsen, S. en A.E. Widdowson (1971)
Soil Fluorine
J. of Soil Sci., 22, 210-221
- Lavado, R.S. en N. Reinaudi (1979)
Fluoride in salt affected soils of La Pampa (Argentinië)
Fluoride, 12, 28-32

- Manley, T.R., D.J. Stewart, D.A. White en D.L. Harrison (1975)
 Natural fluorine levels in the Bluff area, New Zealand
 Part 2. concentrations in pasture, soil, water, and urine of sheep and cattle
 New Zealand J. of Sci., 18, 433-440
- McClure, F.J. (1949)
 Publ. Hlth. Rep. (Wash.), 64, 1061
- Min. van S.Z. en W., Directoraat van de Arbeid, Directie Gezondheid (1987)
 Brief aan Dr. W. Slooff (RIVM), 23 okt. 1987
- Neele, J. (1986)
 Resultaten van vergelijkingsmetingen van fluorverbindingen uit hout-
 conserveringsmiddelen in een woning te Apeldoorn
- NNI NEN 6483 (1982)
 Water - Potentiometrische bepaling van het totale gehalte aan fluor
 Nederlandse Normalisatie Instituut, Delft
- NNI (1983)
 Nederlandse Praktijkrichtlijn NPR 2790
 Luchtkwaliteit - Buitenlucht - Monsterneming en bepaling van anorga-
 nische gasvormige fluoriden met behulp van de dubbelfiltermethode
 Nederlands Normalisatie Instituut, Delft 1
 Analyse van fluor in grond
- Nota fluoridering drinkwater (1973)
 Provinciale staten van Zeeland
 Vergadering 23 november 1973, nr. 1764/222
- Polomski, J., H. Fluhler en P. Blaser (1982)
 Accumulation of airborne fluoride in soils
 J. Environm. Qual., 11, 457-461
- Projectbeheerbureau Envergieonderzoek (1986)
 Luchtverontreiniging ten gevolge van de uitworp van kolengestookte
 installaties, 16 (tabel 5)
- Raay, A. van (1977)
 Onderzoek naar de fluorhoudende luchtverontreiniging in het Sloegebied
 in de periode 19-10-1975 tot 17-10-1976
 Instituut voor Plantenziektenkundig Onderzoek, oktober 1977
- Ridder, T.R. et al. (1984)
 De invloed van monstermethoden en analysetechnieken op gemeten chemi-
 sche concentraties in regenwater
 KNMI, 1984
- Roorda van Eysinga, J.P.N.L. (1974)
 De opname van fluoride door de wortel en de gevolgen voor diverse
 gewassen
 Proefschrift, Uitg. PUDOC Wageningen
- Rijkswaterstaat (1976-1986)
 Kwaliteitsonderzoek in de Rijkswateren
 Verslag van de resultaten in de kwartalen van 1976 tot 1986
- Rijncommissie Waterleidingbedrijven Jaarverslag (1977, 1978 en 1979)
 deel B: de Maas, Amsterdam, 1978, 1979, 1980
- RIVM (1986)
 Luchtkwaliteit, Jaarverslag 1984 en 1985
- RIVM (1986)
 Luchtkwaliteit, Jaarverslag 1986
- Sehmel, G.C. (1980)
 Particle and gas dry deposition: A review
 Atmos. Environm. 14, 983-1011

- Sholtes, R.S., E.H. Meadows Jr. en J.B. Koogler (1973)
Evaluation and modification of fluoride sampling and analytical methods
Washington CD, US EPA, 84 (EPA-650/2-73-007)
- Sidhu, S.S. (1973)
Fluoride levels in air, vegetation and soil in the vicinity of a phosphorus plant
Air Poll. Contr. Ass., 29, 1069-1072
- Singer, L. en W.D. Armstrong (1965)
Determination of fluoride, procedure based upon diffisum of hydrogen fluoride
Anal. Biochem. 10, 495-500
- Singer, L., W.D. Armstrong en G.T. Vatassery (1967)
Econ. Bot., 21, 285-287
- Staarink, T. en P. Hakkenbrak (1987)
Het Contaminantenboekje
Een overzicht van stoffen die drink- en eetwaren verontreinigen
Staatsuitgeverij, 's Gravenhage
- Stumm W. en J.J. Morgan (1981)
Aquatic Chemistry, 2nd Edition, John Wiley & Sons, N.Y. Chichester, Brisbane, Toronto
- Supharungsun, S. en M. Wainwright (1982)
Determination, distribution and adsorption of fluoride in atmospheric-polluted
Bull. Environm. Contam. Toxicol., 28, 632-636
The Analytical Working Group of the Comité Technique Européen du Fluor (1986)
The determination of fluoride in environmentally relevant matrices
Anal. Chem., Acta, 182, 1
- Tesink, J. (1982)
Verzamelde rapporten 1968-1982
Raadgevend Bureau Milvetox, Goes
- Thijssse, Th.R. en C. Huygen (1985)
Onderzoek naar de grootschalige achtergrondconcentraties van spoor-elementen en -verbindingen in de Nederlandse buitenlucht
Rapport MT-TNO, R 85/272
- Tromp, L.M. (Silenka N.V.) (1987)
Persoonlijke mededeling
- Vuorinen, A., P. Lahermo en T. Hatva (1986)
Nog niet gepubliceerd onderzoek
- Wal, J.F. van der (1987)
Persoonlijke mededelingen
- Willard H.H. en O.B. Winter (1933)
Volumetric method for determination of fluorine
Ind. Eng. Chem., 5, 7
- WHO (1970)
Fluorides and human health
Geneva

9.5. REFERENTIES HOOFDSTUK 5

- Adams, D.F., C.G. Shaw, R.M. Gnagy et al. (1956)
Relationship of atmospheric fluoride levels and injury indexes on gladiolus and ponderosa pine
J. Agr. Food Chem., 4, 64-66

- Barelds, A.J. en D.H. Meyer (1986)
Onderzoek naar de uitdamping van HF in van geïmpregneerd hout
gebouwde woningen
Keuringsdienst van Waren, Assen
- Benedict, H.M., J.M. Ross en R.W. Wade (1965)
Some responses of vegetation to atmospheric fluorides
IAPCA, 15, 253-255
- Berg, R. van den et al. (1988)
Extractie fluoride uit rivierklei. Simulatie van de beschikbaarheid in
de koemaag
RIVM Rapport nr. 758474006
- Besems, A. (1987)
Persoonlijke mededeling
- Bikker, M. en L.Th. de Leu (1986)
Fluoriden in de buitenlucht, een overzicht van de meetgegevens in
Nederland
Rapport TNO-MT, R 86-108, 45
- Brandt, C.J., (1981)
Untersuchungen über Wirkungen von Fluorwasserstoff auf Lolium
Multiflorum und andere Nutzpflanzen
LIS-Bericht, 14, 1-140
- Carlson, C.E. en W.P. Hammer (1974)
Impact of fluorides and insects on radial growth of Lodgepole Pine
near an aluminum smelter in North Western Montana
Rep. no. 74-25
For. Env. Prof., Missoula, USA, 14
- Chamel, A. en J. Garrec (1977)
Penetration of fluorine through isolated pear leaf cuticles
Environ. Poll., 12, 307-310
- Chang, C.W. (1975)
Fluorides
In: Mudd, J.B. en Kozlowski, T.T. (eds.)
Responses of plants to air pollution
Acad. Press., N.Y., 57-95
- Collet, G.F., J.P. Quinche en R. Zuber (1969)
Role de la composition chimique des sels fluorés dans leur penetra-
tion, accumulation et action biologique chez les végétaux
Recherche Agronomique en Suisse, 8, 1, 65-79
- Davis, R.D. (1980)
Uptake of fluoride by ryegrass grown in soil treated with sewage
sludge
Environ. Pollut. (Ser. B), 1, 277-284
- Doyle, D.P. en T.E. Wright (1982)
Rapid methods for determining atmospheric corrosivity and corrosion
resistance
in: W.H. Ailor (ed.) Atmospheric corrosion p. 22
John Wiley and Sons, New York
- Eckerlin, R.H., G.A. Maylin en L. Krook (1986)
Milk production of cows fed fluoride contaminated commercial feed
Cornell Vet., 76, 403-414
- Eerden, L.J. van der (1986)
Fluoridegehalten in gras
Rapport IPO, Wageningen, 329, 53
- Eerden, L.J. van der (1988)
Fluoride contents in grass related to atmospheric fluoride
concentrations (concept)

- Eerden, L.J. van der en H. Floor (1984)
Fluorideverontreiniging als oorzaak van gewasschade en inferieur veevoer
Bedrijfsontw. 15, 5, 444-449
- EPA (1978)
Environmental Protection Agency
Diagnosing vegetation injury caused by air pollution
Lacasse, N.L. en M. Treshow (eds.)
Superint. of Docum., US gov. print. off Washington D.C. 20402
EPA series 450/3-78-005, 250
- EPA (1984)
Estimating "concern levels" for concentrations of chemical substances in the environment
Environmental Effects Branch, Health and Environmental Review Division, Environmental Protection Agency
- Gezondheidsraad (1981)
Advieswaarden voor anorganische fluoriden in de buitenlucht
Rapport VAR, 50, Min. VROM, Leidschendam
- Guderian, R.H., R.H. van Haut en H. Stratmann (1969)
Experimentele Untersuchungen über pflanzenschädigende Fluorwasserstoffkonzentrationen
Forsch. Ber. des Landes Nordrhein-Westf. Nr. 02017
Westdeutscher Verlag, KÖln
- Guderian, R.H. (1977)
Phytotoxicity of acid gases and its significance in air pollution control
Springer Verlag, Berlin
- Guderian, R.H. en K. Rüppers (1980)
Responses of plant communities to air pollution
Proc. of Symp. on Effects of Air Pollutants on Mediterranean and Temperate Forest Ecosystems
Juni 22-27, Pacific South west Forest and Range Experiment Station
Berkely. General Technical Report, PSW-43, 187-199
- Häni, H. (1975)
Wechselwirkungen von Fluorid mit einem mineralischen illithaltigen Boden und Veränderungen in den darauf wachsenden Maispflanzen
Schweiz. Landwirtsch. Forsch., 14, 189-201
- Hapke, H.J. (1977)
Immissionswirkungen bei Tieren
Uschau, 77, 15, 517
- Janssen, P.J.C.M. (1988)
Integrated Criteria Document Fluorides - Effects
Appendix to RIVM-Report 758474005
- Kooijman, S.A.L.M. (1985)
Een veiligheidsfactor voor LC50-waarden met betrekking tot de variatie tussen soorten
TNO-rapport R 85/49, Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek, Den Haag
- Kooijman, S.A.L.M. (1987)
A safety factor for LC50-values allowing for differences in sensitivity among species
Wat.Res., 21, 269-276
- Kronberger, W. (1983)
pH-dependency of fluorine uptake by different plants
IUFRO-meeting, Oulu, Finland, Aquilo Ser. Bot., 19, 304

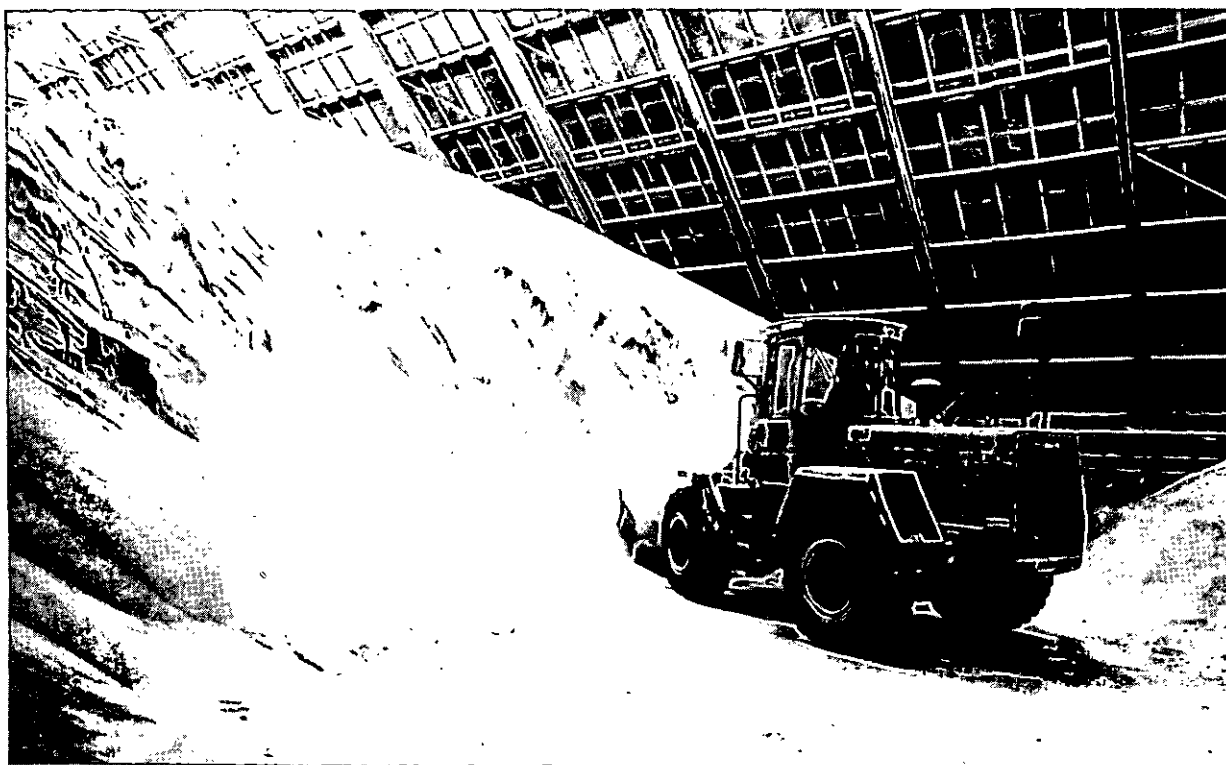
- Luckat, S. (1973)
Die Wirkung von Luftverunreinigungen beim Steinzerfall
Staub-Reinhalt, Luft, 33, 283
- Luckat, S. (1974)
Beziehungen zwischen der Korrosionsrate von Stahl und der Immissions-
rate verschiedener Schadstoffen
Staub-Reinhalt. Luft, 34, 209
- McCune, D.C. (1969)
On the establishment of air quality criteria, with reference to the
effects of atmospheric fluorine on vegetation
Air Quality Monograph, 69-3
Am. Petr. Inst. New York, 33
- McCune, D.S., D.H. Silberman en L.H. Weinstein (1977)
Effects of relative humidity and free water on the phytotoxicity of
hydrogen fluoride and cryolite
Proc. Inst. Clean Air Cong. 2, 292-295
- Murray, F. (1983)
Response of grape vines to fluoride under field conditions
Amer. J., Soc. Hort. Sci. 108, 4, 526-295
- Niklfeld, H. (1976)
Pflanzensoziologische Beobachtungen in Rauchschadensgebiet eines Alu-
miniumwerkes
Cbl. ges. Rorstwes., 84, 318-329
- Polomski, J., H. Flühler en P. Blaser (1979)
Verändert Fluor den Boden?
Bull. Bodenk. Ges. Schweiz, 3, 51-62
- Rao, G.S. en E.A. Friedman (1975)
Fluoride and bone disease in uremia
Kidney International., 7, 125-129
- Rabald, E. (1968)
Corrosion guide, second revised edition, 377
Elsevier scientific publishing company, Amsterdam
- Roorda van Eysinga, J.P.N.L. (1974)
De opname van fluoride door de wortel en de gevolgen daarvan voor de
diverse gewassen, in het bijzonder fresia (proefschrift)
Centrum voor Landbouwpublicaties en Landbouwdocumentatie (PUDOC)
Wageningen
- Sidhu, S.S. (1978)
Patterns of fluoride accumulation in forest species as related to
symptoms and defoliation
Proc. Air Poll. Contr. Ass., Houston, USA, 1-16
- Slooff, W. et. al. (1986)
Margins of uncertainty in ecotoxicological hazard assessment
Environ. Toxicol. Chem. 5, 841-852
- Soikeli, S. en T. Paakkunainen (1981)
The effect of air pollution on the ultrastructure of the developing
and current year needles of Norway spruce
Mitt. Forstl. Bundes-Versuchsanstalt Wien, 137, 159-163
- Stoddard, G.E., G.Q. Bateman, L.E. Harris, J.L. Shupe, en D.A. Greenwood
(1963)
Effects of fluorine in dairy cattle. IV, milk production
J. Dairy Sci., 46, 720-726
- Suttie, J.W. et al. (1957)
Studies on the effect of dietary sodium fluoride on dairy cows. II.
Effect on milk production
J. Dairy Sci. 40, 1485-1491

- Suttie, J.W. (1969)
Air quality for the protection of farm animals from fluorides
J.A.P.C.A., 19 (4), 239-242
- Temmerman, L. de (1984)
Invloed van atmosferische fluorideverontreiniging op kulturen van Engels Raaigras (*Lolium perenne* L.) en op artificiële graslandassociaties
Diss. Univ. Gent (België), pp 297
- Tesink, J. (1982)
Verzamelde rapporten 1968-1982
Raadgevend Bureau Milvetox, Goes
- US NAS (1974)
Effects of Fluorides in animals
Washington D.C., Nat., Acad. of sci., pp. 70
- Van Straalen, N.M. (1986)
Stofgehalten in de bodem - (geen) effecten op bodemdieren
In: symposium Bodemkwaliteit, 10 december 1986, Ede, 75-84
VTCB (Voorlopige Technische Commissie Bodembescherming), Leidschendam
- Weinstein, L.H. en R. Alscher-Herman (1982)
Physiological responses of plants to fluorine
In: Effects of gaseous air pollution in agriculture and horticulture
M. Unsworth en D.P. Butterworth (eds.), Sci. London
- WMO (1986)
Atmospheric ozone 1985; Assessment of our understanding of the process controlling its present distribution on change
WMO, Global ozone research and monitoring project
Report 16, Vol. I, p. 70
- Wolting, H.G. (1978)
Gevoelighed van kastulpen voor chronische inwerking van fluorhoudende luchtverontreiniging
Bloembollencultuur, 31, 728-730
- Yocom, J.E. en A.R. Stankunas (1982)
A review of air pollutant damage to materials
EPA report 600/8-83-016, 54
- Yocom, J.E. en N.S. Baer (1984)
Effects on materials
In: A.P. Altshuler and R.A. Linthurst (ed.)
The acidic deposition phenomenon and its effects: assessment review papers. vol II, 7-27
EPA report 600/8-83-016
- Yocom, J.E., N.S. Baer en E. Robinson (1986)
Air Pollution effects on physical and economic systems
In: A.C. Stern (ed.) Air pollution vol IV, 166
Academic press Inc. New York
- Zander, R. et al. (1987)
Monitoring of the integrated column of hydrogen fluoride above Jungfraujoch Station since 1977 - the HF/HCL column ratio
J. Atmospheric Chemistry, 5, 385-394

9.6. REFERENTIES HOOFDSTUK 6

- Akzo (1986)
Jaarverslag 1986
- Berenschot/Teboding (1987)
Bedrijfstakgewijze milieustudie kunstmeststoffenindustrie, deelrapportage fosforzuurproducenten

- CBS (1987)
 Produktiestatistiek van de aardewerk-, baksteen- en dakpannenindustrie
 1985
- CPB (1985)
 De Nederlandse economie op langere termijn
 Werkdocument, no. 1
- EZ (1980)
 Ministerie van Economische Zaken
 Bedrijfstakverkenning 1980, nr. 9
 Bouwmaterialen, aardewerk- en glasindustrie
- Haskoning (1984)
 Beperking luchtverontreiniging veroorzaakt door verbranding van afval
 Ministerie van VROM
- Haskoning (1987)
 Fluor- en stofuitworp van de grofkeramische industrie; bestrijdings-
 maatregelen en toepassingsmodelijkheden ervan in de Nederlandse grof-
 keramische industrie
- KNB (1987)
 Koninklijke Verbond van Nederlandse Baksteenfabrikanten
 Jaarverslag 1986
- Metaalinstituut TNO (1984)
 Inventarisatie afvalstoffen in de basismetaalindustrie, de metaalpro-
 duktenindustrie en de machineindustrie (vogelvluchtverkenning)
- OECD (1977)
 Pollution control costs in the primary aluminium industry, Parijs
- Ros, J.P.M. en W. Slooff (1987)
 Basisdocument Cadmium, hoofdstuk 8 en 9
- TNO (1987)
 Rapport rookgasreinigingsinstallaties, 753.202/C, Technisch-fysische
 Dienst (A.H. de Vries) i.o.v. Koninklijk Verbond van Nederlandse
 Baksteenfabrikanten
- Water Research Center (1980)
 Control of contamination: problems in the treatment and disposal of
 sewage sludge, TR 156, 1980, WRC Process Evaluation, Stevenage



Opslagplaats van fosfaaterts (KEMIRA Pernis B.V., foto RIVM)



Filtersysteem (ca. 200 m²) voor de ontsluiting fosfaaterts ter bereiding van fosforzuur (KEMIRA Pernis B.V., foto RIVM)

Tabel 2.2. In- en uitvoer van fluorhoudende grond- en brandstoffen in 1985
(CBS, 1985)

Stoffen	F (%)	Totaal (1000 ton)		F (ton)	
		in	uit	in	uit
Steenkool	0,02	6.843	1.469	1.370	290
Cokes	0,02	4.903	996	980	200
IJzererts	0,023	8.507	56	1.960	13
Fosfaaterts	3,8	2.388	57	90.740	2.170
Totaal (globaal)				95.000	2.700

- Toepassingen

In Nederland worden anorganische fluorverbindingen toegepast vooral ten behoeve van de aluminiumproductie en als vloeimiddel in de staal- en glasvezelindustrie. In 1985 is in de primaire aluminiumindustrie ruim 5000 ton AlF_3 en ruim 2000 ton kryoliet toegepast. Vloeispaat gaat voor ruim 12.000 ton naar de secundaire aluminiumindustrie en verder naar de glasvezel- en de basismetalaalindustrie.

2.2. BRONNEN EN EMISSIES

2.2.1. Ontsluiting fosfaatertsen

In Nederland wordt fosfaaterts ontsloten ten behoeve van de productie van onder meer polyfosfaten, fosforzuur en superfosfaat. Polyfosfaten worden voor de bereiding van wasmiddelen gebruikt. Fosforzuur wordt verder verwerkt bij de productie van kunstmest en voederfosfaat. De samenstelling van fosfaaterts varieert per vindplaats. De globale samenstelling is als volgt: 33% P_2O_5 , 51% Ca, 3-4,5% F (gem. 3,8%) in de vorm van calciumfluoride (CaF_2) en 12% overige elementen.

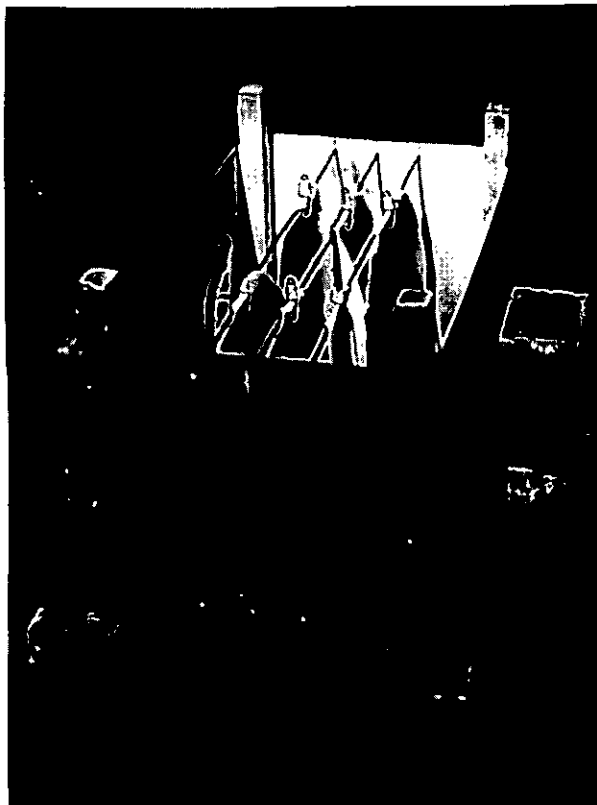
Polyfosfaten worden door middel van een elektrolytisch en vervolgens nat-chemisch proces uit fosfaatertsen gemaakt. In 1985 werden uit 80.000 ton fosfaaterts polyfosfaten bereid.

In Vlaardingen is in 1982/83 een vergelijkingsstudie tussen de twee methoden uitgevoerd (Bikker, 1985). De gevonden lage correlatiecoëfficiënt (0,5) voor concentraties kleiner dan $1 \mu\text{g.m}^{-3}$ wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de grotere onnauwkeurigheid van de enkelfiltermethode. Bikker en De Leu (1986) bevelen dan ook aan deze methode niet te gebruiken in weinig belaste gebieden.

Statische monsternametechnieken

- Geïmpregneerd filter (kalkpapiermethode)

Bij deze methode worden meegevoerde F-verbindingen geabsorbeerd door geïmpregneerde filterpapieren. In het algemeen worden twee rijen van drie filters verticaal naast elkaar opgehangen in een behuizing, die ca. 1,5 m boven het maaiveld is opgesteld (zie foto). De expositieduur bedraagt 1-4 weken. Het bemonsteringsrendement hangt sterk af van de meteorologische omstandigheden en de fysisch-chemische eigenschappen van het fluoride.



*Opstelling van de meting met de kalkpapiermethode in de praktijk
(Bron: IPO)*

Vergelijking met de enkel- en dubbel-filtermethode (Bikker en De Leu, 1986) leverde de volgende verbanden:

$$C \text{ enkelfilter} = 0,09 C \text{ kalkpapier} + 0,09 \quad (n=24, R=0,62)$$

$$C \text{ dubbelfilter} = 0,13 C \text{ kalkpapier} \quad (n=4)$$

C kalkpapier wordt uitgedrukt in $\mu\text{g F}$ per gram kalkpapier per blootstelingsdag.

Gezien zijn eenvoud kan de methode gebruikt worden voor indicatieve metingen. De correlatie is echter te laag om met voldoende nauwkeurigheid de atmosferische concentraties hieruit te kunnen schatten.

- Neerslagvanger

Via een polyetheen trechter wordt de neerslag (regen, sneeuw, hagel) gedurende 2-4 weken opgevangen in polyetheen flessen. Met het oppervlak van de trechter, het volume van de neerslag en de duur van de monsternamen kan dan het F-gehalte worden uitgedrukt in $\text{mg F} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dag}^{-1}$. Bij de tot op heden meest toegepaste "open" regenvanger worden zowel de fluoriden bepaald die worden uitgewassen door de neerslag (natte depositie) als ook de fluoriden die via diffusie vanuit de lucht in de regenvanger terecht komen (droge depositie). De hiermee gemeten droge depositie is niet vergelijkbaar met de (hogere) droge depositie op natuurlijke oppervlakken. Bij de nieuwe generatie "gesloten" regenvangers wordt alleen de natte depositie bepaald.

- Gras

Analyse van gras op het F-gehalte wordt in Nederland sinds de zestiger jaren uitgevoerd (Tesink, 1982; Van der Eerden, 1983). Eénmaal per maand worden per oppervlak van $9 \times 9 \text{ m}^2$ zestien handgrepen gras geknipt, waarbij zoveel mogelijk wordt vermeden om gronddeeltjes mee te nemen. Het gras wordt zo snel mogelijk na de monsternamen geanalyseerd. De F-gehalten worden berekend in mg F per kg droge stof. Door Van der Eerden (1983) is de relatie met de buitenlucht concentratie onderzocht. Op grond van dit onderzoek is de volgende formule opgesteld:

$$[G] = 90 K_s [L] \cdot e^{-(0,1 K_s \times [T])} \quad , \text{ waarin:}$$

[G] - F-gehalte in gras

[L] - maximale 24 uurgemiddelde F-concentratie in de buitenlucht, na laatste regenbui van minimaal 2 mm

K_s - seizoensfactor, die varieert van 0,6 (zomer) tot 1,4 (winter)

T - aantal dagen tussen waargenomen [L] en de monsternamen

Uit diverse veldonderzoeken rondom lokale puntbronnen is gebleken dat de correlatie van deze regressie over het algemeen tussen de 0,7 en 0,8 ligt en dat de gemeten en berekende [G]-waarden, gemiddeld, goed overeenkomen. Hoewel de verklaarde variantie (ca. 60%) te laag is om individuele [G]- en [L]-waarden te berekenen wordt zij wel geschikt geacht om met name voor de HF-emitterende bedrijven een verband te leggen tussen de maximale toelaatbare hoeveelheid fluoride in gras en de daaruit resulterende maximale hoeveelheid fluoride in lucht (zie ook appendix).

- Tulpen en gladiolen (biomonitoring)

Een verhoogde F-concentratie in de lucht heeft behalve een accumulatie van fluoriden bij relatief ongevoelige planten (zoals gras) ook biologische effecten op gevoelige planten als sommige rassen van tulp en gladiol. Een opvallend effect hierbij is de afsterving (necrose) van de bladpunten (zie foto).



*Meetmethode op basis van biomonitoring: afsterven van bladpunten
(Bron: IPO)*

In het kader van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit wordt het aantal cm bladbeschadiging gemeten aan tulpen (in het voorjaar) en gladiolen (in zomer en herfst) in standaard cultuurbakken. Met deze methode krijgt men een indruk van de ruimtelijke verspreiding van fluoride effecten. De grootte van het effect is echter mede afhankelijk van de algehele voedingstoestand van de plant en is soms ook moeilijk te onderscheiden van andere oorzaken zoals droogte, wind, hagel, zout, SO_2 , NO_2 , etc. Tevens moet er rekening worden gehouden met het verschil tussen acute en chronische effecten (zie hfdst.5).

- Ontsluiting

De ontsluiting bepaalt welk deel van de verzamelde fluoriden wordt gemeten. De "concentratie aan goed oplosbare fluoriden" behoeft dan ook vertaling in termen van extractiemiddel, temperatuur, pH en extractieduur.

Enkel en dubbelfilter-methode

De ontsluiting zoals voorgesteld in de praktijk-richtlijn vindt plaats door het (stof)filter gedurende twee minuten te extraheren met 0,5 M zwavelzuur (pH 0). Door deze behandeling worden de goed oplosbare fluorides geheel vrij gemaakt en van de onoplosbare fluorides een gering gedeelte. Het gasfilter (alleen dubbelfiltermethode) wordt geëxtraheerd met 0,03 M zoutzuur.

Kalkpapier-methode

De filters (met voornamelijk HF) worden gedurende twee uur verast bij 600°C , waarna geconcentreerd zwavelzuur wordt toegevoegd, de fluoriden (totaal bepaling) worden vervolgens als HF overgedestilleerd.

Gras

Na het drogen en malen wordt het gras verast bij 520°C en gesmolten met NaOH bij 500°C gedurende 4-10 min. De fluoriden (totaal bepaling) worden in zwavelzuur milieu bij 180°C overgedestilleerd.

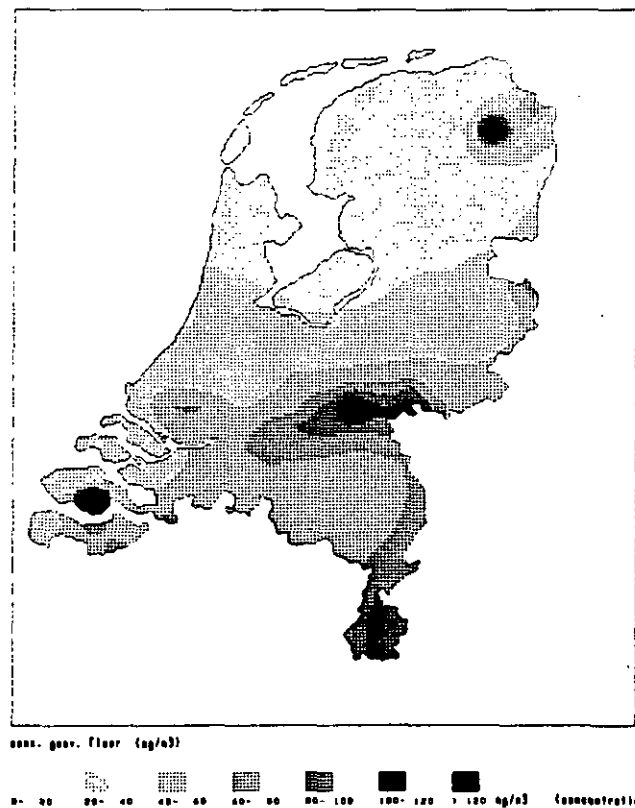
- Bepaling

De meest gangbare bepalingsmethode is gebaseerd op de meting van de potentiaal met een fluoride selectieve electrode (zie 4.1.2.). De onderste analysegrens van de enkelfilter-methode bedraagt ca. $0,05 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ en voor de dubbelfilter-methode bij toepassing van de Nederlandse praktijk-richtlijn

Ook de seizoengemiddelden van bladpuntbeschadiging bij tulp en gladiool vertonen sinds 1982 geen significante toe- of afname (figuur 4.8.). De geografische patronen van deze biologische effecten vertonen elk jaar een redelijk verband met de fluoride-accumulatie (RIVM, 1986), maar door verschillen in weersomstandigheden kan deze relatie een verschillende vorm hebben.

Grootschalige concentraties (berekend)

Fluoride wordt voornamelijk door het menselijk handelen in de atmosfeer gebracht. Berekend is dat de natuurlijke achtergrondconcentratie in de orde van $0,0005 \mu\text{g.m}^{-3}$ ligt. Rekeninghoudend met de antropogene emissies liggen de achtergrondconcentraties op wereldschaal in de orde van $0,003 \mu\text{g.m}^{-3}$. Met behulp van het Operationele Prioritaire Stoffen (OPS)-model van het RIVM (van Jaarsveld en Onderdelinden, 1988) en de in hfdst. 2 gegeven emissies zijn de gas- en deeltjesvormige F-concentraties over Nederland berekend (Eerens et al., 1988), zie figuur 4.9. en 4.10.



Figuur 4.9. Berekende concentratie van fluoride aerosol in Nederland

Tabel 4.3. Vergelijking van berekende en gemeten fluoride concentraties

<i>Plaats</i>	<i>HF(gem)</i>	<i>HF(ber)</i>	$\Delta HF\%$ (ber)	<i>Aër(gem)</i>	<i>Aër(ber)</i>	$\Delta Aër\%$ (gem)
<i>Witteveen</i>	0,035	0,036	3	0,011	0,030	170
<i>Bilthoven</i>	0,048	0,059	19	0,021	0,043	100
<i>B-Houtakker</i>	0,055	0,073	33	0,026	0,050	92
<i>Rekken</i>	0,058	0,066	14	0,024	0,036	50
<i>Vlaardingen</i>	0,33	0,100	-30	0,066	0,068	4

De gemiddelde berekende concentratie voor gas respectievelijk deeltjesvormig fluoride bedraagt 0,057 resp. 0,042 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. In tabel 4.3. zijn de berekende en de gemeten waarden met elkaar vergeleken. Vlaardingen, dat onder de invloed van een lokale bron ligt, niet meegeteld komen de berekende HF concentraties gemiddeld 17% te hoog uit. Gezien de onzekerheid in de emissies komt dit redelijk tot goed overeen. Voor de deeltjesvormige fluoride ligt dit anders; gemiddeld komen de berekeningen ca. 100% hoger uit. Twee verklaringen spelen hierbij een rol: (a) bij de gebruikte methode wordt niet alle deeltjesvormige fluoride ontsloten (zie 4.1.) en (b) een gedeelte van het oplosbare deeltjesvormige fluoride zal worden verdrongen als HF door zure gasvormige componenten uit de atmosfeer. De bijdrage van het buitenland aan de fluoride concentratie is vrij groot, in de orde van 70% (zie tabel 4.4.).

Tabel 4.4. Herkomst van in Nederland voorkomende fluoride concentraties

Land	Bijdrage (%)	
	HF	aërosol
Nederland	32	29
West-Duitsland	42	9*
België	15	20
Groot-Brittannië	5	13
Overige landen	6	29

* Aangenomen is dat in West-Duitsland door bronbestrijding (doekfilters) ca. 80% van de deeltjesvormige fluoride wordt weggevangen

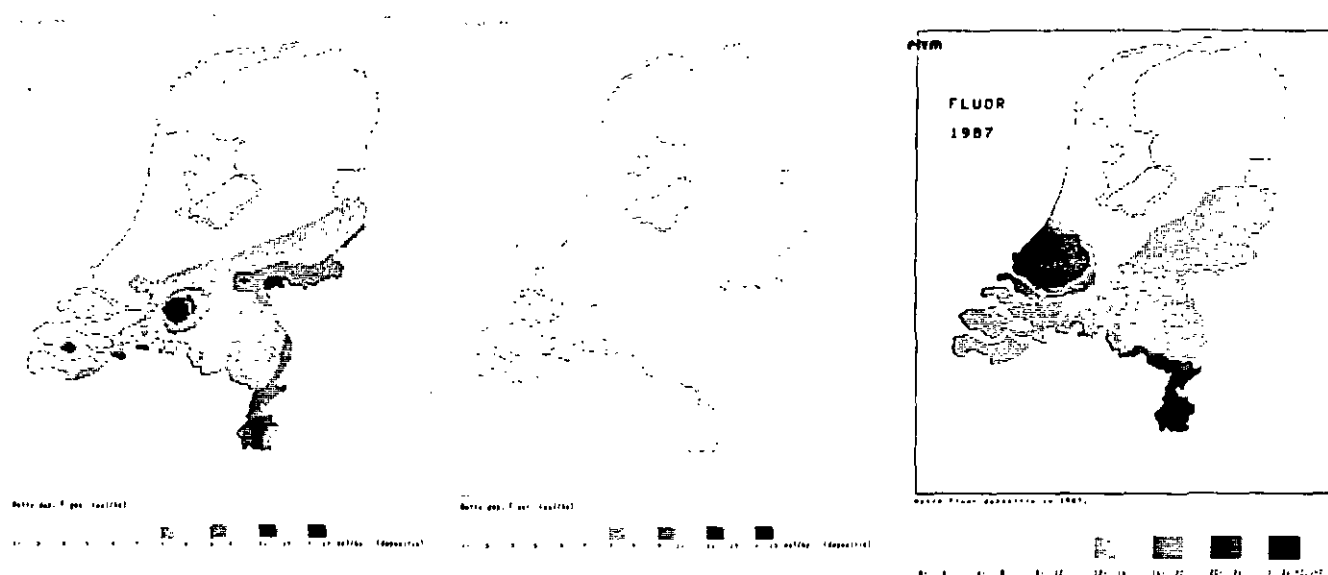
- Grootschalige depositie

De jaarlijkse belasting van het Nederlandse oppervlak is het produkt van het Nederlandse oppervlak ($4,1 \times 10^{10} \text{ m}^2$) en de depositieflux. De gemiddelde grootschalige droge-depositieflux is voor HF berekend met behulp van het OPS-model. Hieruit volgt dat de grootschalige droge-depositieflux van gas- en deeltjesvormige fluoride respectievelijk 30 en $1 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$ bedraagt, samen $31 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$ ($17 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$). Vermenigvuldigd met het oppervlak levert dit een jaarlijkse belasting van 1300 ton door droge depositie.

De gemiddelde grootschalige natte-depositieflux is het produkt van de gemiddelde jaarlijkse regenval (760 mm) en de gemiddelde concentratie waarin fluoriden hierin voorkomen. In het opgevangen regenwater zijn de gemeten concentraties meestal hoger dan in regenwater zelf omdat de meeste regenvangers niet "beschermd" zijn tegen droge depositie (zie hfdst. 3). Tijdens een onderzoek door Ridder (1984) bleken de F-concentraties in regen opgevangen in een open vanger ca. 30% hoger dan in regen, opgevangen in een natte vanger. Van de totale depositie in een onbeschermd vanger zou dus ca. 70% natte depositie zijn. Gecorrigeerd zou de natte depositie in Nederland in de periode 1983-86 respectievelijk 14, 13, 15 en 13 mol.ha^{-1} hebben bedragen. Gemiddeld komt dit uit op $14 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ (26 mg.m^{-2}). Uit vergelijking tussen de hoeveelheden fluoriden die in 1983 bij Lelystad in een beschermd respectievelijk in een niet-beschermd vanger werden verzameld, 5,6 en 13 mol.ha^{-1} (PEO, 1986; KNMI en RIVM, 1983), volgt dat slechts 43% van de gemeten depositie natte depositie is. Indien dit over het hele land zou gelden, zou $8,5 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ ($16 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$) als natte depositie moeten worden beschouwd. Met het OPS-model werd een gemiddelde natte depositieflux voor HF van $7 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ ($13 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$) berekend (zie figuur 4.11.) en voor fluoride aërosol van $2 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ ($4 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$).

BEREKEND

GEMETEN



Figuur 4.11. Berekende (HF) en gemeten(ongecorrigeerde) natte depositie in Nederland

Totaal bedraagt de berekende natte depositie $9 \text{ mol} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$ ($17 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jaar}^{-1}$). Dit komt redelijk overeen met de gemeten waarden. De jaarlijkse belasting van het Nederlandse oppervlak door natte depositie bedraagt volgens deze drie berekeningen tussen de 700 en 1100 ton per jaar. Aangenomen wordt dat de werkelijke belasting tussen deze waarden zal liggen. De natte depositie neemt van zuid naar noord af. In het Rijnmond-gebied, Vlissingen en Zuid-Limburg is zij tweemaal het landelijk gemiddelde. Invloed van zeezout-aërosol aan de kust valt niet te constateren. De totale depositie in Nederland (nat + droog) bedraagt derhalve 2000-2400 ton per jaar (waarvan ca. 200-250 ton naar het water). Volgens tabel 4.5. is ca. 70% van de droge en ca. 80% van de natte depositie afkomstig uit het buitenland. De depositie bijdrage van het buitenland bedraagt dus ca. 1600 ton. Van de 1700 ton in Nederland geëmitteerde fluoride wordt ca. 65% (1100 ton) naar het buitenland geëxporteerd.

- Tandheelkundige preparaten

Voor inname van fluoriden via tandpasta wordt geschat dat er 10% inname plaats vindt bij een dagelijks verbruik van 2,25 g tandpasta. Voor de inname wordt dan berekend 0,2-0,3 mg F per dag.



Fluor in tandheelkundige preparaten: bewuste verhoging van de F-inname door de mens (foto RIVM)

Eikman et al. (1960) vermelden een inname van tandpasta door volwassenen van 6-12% bij gebruik van 1-2 g per dag. De berekende F-inname is dan 0,06-0,36 mg per dag. Bij 7% van een groep kinderen werd inslikken van 1-2 g tandpasta per dag waargenomen, hetgeen resulteert in een belasting van 1-3 mg F per dag. Bij gebruik van 2 fluortabletjes per dag door kinderen is de inname 0,5 mg F per dag.

De Gezondheidsraad (1981) rekent met een extra inname door kinderen via tabletjes en tandpasta van 1 mg F per dag. De mate van blootstelling door gebruik van andere tandheelkundige preparaten is onbekend (zie par. 4.2.4.).

Bij een dagelijkse consumptie door baby's van 0,8 kg babyvoedsel is de inname 0,03-0,17 mg F per dag.

- Lucht

Binnenlucht

In par. 4.2.3. is melding gemaakt van gemiddeld $0,02 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ bij gebruik van een houtconserveringsmiddel in huis. De maximale inhalatoire inname, uitgaande van 12 m^3 ademlucht per dag, wordt berekend op $0,2 \text{ mg F}$ per dag. Op de werkplek kan dit tot een factor 100 hoger liggen.

Buitenlucht

De jaargemiddelde inname via buitenlucht (mg F per dag) is landelijk ($12 \times 0,07 \mu\text{g} =$) $0,0008$, regionaal ($12 \times 0,12-0,18 \mu\text{g} =$) ca. $0,001-0,002$ en rondom bronnen ($12 \times 0,3-0,6 \mu\text{g} =$) ca. $0,004-0,007$. De maximale maand- en daggemiddelde waarden liggen resp. ca. een factor 2 en 5-8 hoger.

- Totale humane blootstelling

Uit tabel 4.21. blijkt dat de blootstelling van de mens ligt tussen $1,4$ en $6,0 \text{ mg F}$ per dag en voornamelijk bepaald wordt door de bijdrage via voedsel.

Tabel 4.21. Blootstelling van de mens aan fluoriden in Nederland

Route	Inname (mg F/dag)	Bijdrage (%)
Voeding	1,15 - 4,96	80 - 85
Drinkwater	0,03 - 0,68	5 - 10
Lucht	< 0,01	< 1
Tandpasta	0,2 - 0,3	5 - 15
Totaal	1,4 - 6,0	

De inname door kinderen is lager door een lager voedselgebruik dan volwassenen, met name van wijn, en hoger door het inslikken van tandpasta en het toedienen van fluortabletjes (toename tot $3,5 \text{ mg F}$ per dag).

Uit onderzoek in Borssele in 1973 (Biersteker en Zielhuis, 1974) bleek dat:

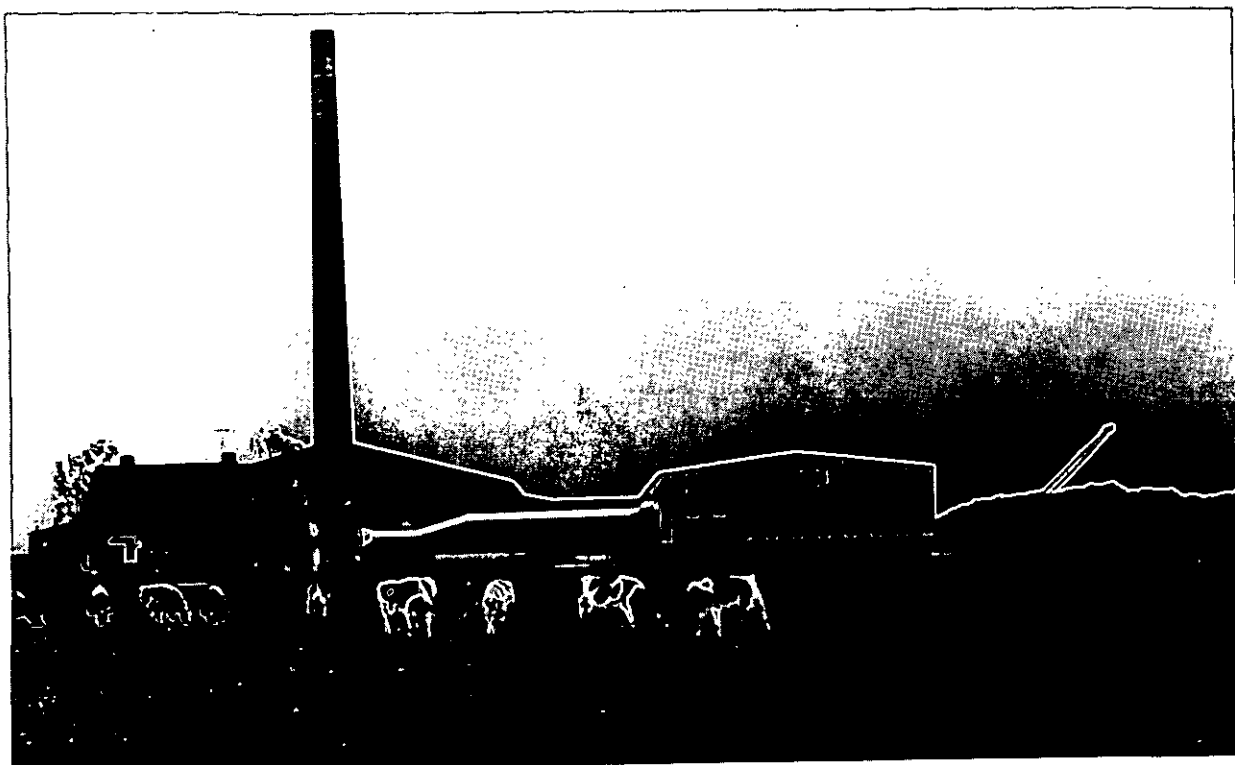
- een derde van de kinderen fluortabletten slikt;
- een derde deel poetst met fluorhoudende tandpasta;
- twee derde van de gezinnen regelmatig groente eet uit eigen tuin.

Daar het hier een risicogebied betreft en de gegevens 15 jaar oud zijn wordt echter aangenomen dat dit blootstellingspatroon niet representatief is voor de Nederlandse situatie anno 1988.

4.22.) niet geheel vergelijkbaar. Concentraties in lucht groter dan $0,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ zijn goed meetbaar.

De mens krijgt fluoride voornamelijk (ca. 80-85%) via de voeding binnen. De spreiding hierin bedraagt ca. 1,2-5,0 mg F per dag. Door drinkwater kan de inname verhoogd worden met 0,03-0,7 mg F per dag, via de inhalatoire route met minder dan 0,01 mg F per dag. Door gebruik van tandpasta en andere tandheelkundige preparaten kan de inname verhoogd worden.

Het blootstellingsniveau is voor de meeste waterorganismen gelijk te stellen aan de concentratie in het oppervlaktewater (zie tabel 4.23.); uitsluitend toppredatoren kunnen onderhevig zijn aan enigszins hogere blootstellingsniveaus als gevolg van bioaccumulatie van fluoride in voedsel-organismen. Voor terrestrische organismen is het blootstellingsniveau veel sterker gekoppeld aan de soort. De blootstellingsniveaus verschillen per seizoen: in de zomerperiode is de belasting voor waterorganismen relatief hoger (door verlaagd debiet), maar voor terrestrische herbivoren relatief lager (door groeiverdunning) dan in de winter. Voor koeien wordt de fluoride-opname in weinig belaste gebieden geschat op 85-160 mg per dag; in gebieden met een hoge F-belasting ligt dit ruwweg maximaal op 300-500 mg per dag.



Koeien grazend nabij een steenfabriek (foto RIVM)

Tabel 4.23. Indicatieve samenvatting van fluoride-niveaus in bodem, water, lucht en voeding in Nederland

Bodem

-klei	80 - 700	mg.kg^{-1}	d.s.	(totaal F)
	25 - 45	mg.kg^{-1}	d.s.	(pH 2 extraheerb.)
	3 - 4	mg.kg^{-1}	d.s.	(pH 7 extraheerb.)
-zand	60	mg.kg^{-1}	d.s.	(totaal F)
	27	mg.kg^{-1}	d.s.	(pH 2 extraheerb.)
	6	mg.kg^{-1}	d.s.	(pH 7 extraherb.)
-grondwater	0,07- 0,13	mg.l^{-1}		(W.Duitsland)

Water

-zeewater	1,3	mg.l^{-1}
-zoetwater		
natuurlijk	0,01- 0,3	mg.l^{-1}
Rijn (takken)	0,2	mg.l^{-1}
Maas, Westerschelde	0,2 - 6	mg.l^{-1}
sloten (belaste geb.)	1,5	mg.l^{-1}

Lucht

-concentratie				
landelijk	0,04- 0,1	$\mu\text{g.m}^{-3}$		(HF)
regionaal	0,1 - 0,2	$\mu\text{g.m}^{-3}$		
lokaal -jaargem.	0,1 - 2	$\mu\text{g.m}^{-3}$		(berekend)
-maandgem.	0,2 - 1,0	$\mu\text{g.m}^{-3}$		(gemeten)
-daggem.	0,5 - 5,0	$\mu\text{g.m}^{-3}$		(gemeten)
-depositie				
landelijk	31	mol.ha^{-1}	.jaar^{-1}	
regionaal	31 - 60	mol.ha^{-1}	.jaar^{-1}	
lokaal	31 - 400	mol.ha^{-1}	.jaar^{-1}	

Overig

-voeding	0,2 - 30	mg.kg^{-1}	d.s.
-drinkwater	0,02- 0,4	mg.l^{-1}	
-gras (onbelast gebied)	1 - 10	mg.kg^{-1}	d.s.
-gras (belast gebied)	10 - 150	mg.kg^{-1}	d.s.

- Effecten

Opgenomen fluoriden kunnen diverse soorten effecten veroorzaken:

- Aantasting van de pensflora en een verminderde enzymwerking in het maag-darmkanaal. De vertering en dus de voedselbenutting wordt daardoor geremd. Dit effect wordt gekenmerkt door te dunne ontlasting met onverteerde voederresten.
- De kwaliteit van het zich vormende email van het in aanleg zijnde gebit wordt minder (dit effect komt dus alleen bij jong vee voor). Gevolgen zijn een verhoogde slijtage, het niet optimaal kunnen kauwen en verminderte (voor-)vertering.
- Verhoogde beenafbraak en vertraagde beenopbouw. Er ontstaat weefsel met te weinig kalk en fosfor. Symptomen zijn ondermeer stijfheid, kreupelheid en teveel liggen.

Al deze effecten leiden uiteindelijk tot vermagering en tot vermindering van vlees- en melkproduktie.



Fluorose-gebit van een 4-5 jaar vrouwelijk rund (bron: Tesink)

5.3.2. Vee

- Opname en accumulatie

De blootstelling van vee aan fluoriden vindt onder normale omstandigheden bijna uitsluitend plaats via orale inname; inhalatoire inname is verwaarloosbaar, zelfs in gebieden met relatief hoge atmosferische F-concentraties (Rao en Friedman, 1975; Gezondheidsraad, 1981; zie ook hoofdstuk 4, blootstellingsniveaus). De ingenomen fluoriden komen in de magen van het dier terecht. In de voormagen varieert de pH van ca. 5-7, en in de lebmaag van ca. 2-4 (Van den Berg et al., 1988). In verband met de toxiciteit voor vee is het dus zinvol een onderscheid te maken tussen F-verbindingen die wel oplosbaar zijn bij pH 2 en verbindingen die dat niet zijn.

Aangenomen wordt dat in ruwvoer ingebouwd fluoride voor 90%-95% geabsorbeerd wordt; voor op gewassen aanwezig fluoride (aangekleefde fluoriden) wordt een absorptiepercentage van 30%-50% genoemd, afhankelijk van de oplosbaarheid. Via drinkwater ingenomen fluoride wordt in veel gevallen voor meer dan 90% geabsorbeerd. Tijdens het grazen wordt ook grond ingenomen, gemiddeld 1 kg per dag door volwassen runderen, hetgeen een bijdrage aan de F-inname levert (Gezondheidsraad, 1981). Uit 1 kg grond wordt naar schatting echter slechts zo'n 40 mg F geabsorbeerd in de rundermagen, onafhankelijk van het bodemtype (Van den Berg et al., 1988), zodat de opname vanuit grond van weinig betekenis is ten opzichte van die uit voedsel (en eventueel drinkwater). Verder kan de F-inname door vee tijdelijk toenemen, als het grasland is bemest met een fosfaatmeststof die veel fluoriden bevat.

Na opname in het lichaam wordt een deel van het fluoride ingebouwd in skelet en gebit; de rest wordt uitgescheiden, voor het grootste deel via de urine en voor een klein deel via de melk. Ophoping in vlees vindt niet plaats (Gezondheidsraad, 1981; zie ook hoofdstuk 4). In een 7 jaar durend voederexperiment met koeien werden bij een gemiddeld F-gehalte van 109 mg.kg⁻¹ in het voeder (hooi, met toegevoegd natriumfluoride) gehalten in de melk gemeten van 0,1-0,2 mg.l⁻¹; bij de controlegroep (F-gehalte in het onbehandelde hooi 10 mg.kg⁻¹) waren de gehalten in de melk 0,04-0,06 mg.l⁻¹ (Stoddard et al., 1963).

NATIONAL INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENTAL PROTECTION
BILTHOVEN
THE NETHERLANDS

APPENDIX to Report no. 758474005

INTEGRATED CRITERIA DOCUMENT FLUORIDES

EFFECTS

P.J.C.M. Janssen, J.A. Janus, A.G.A.C. Knaap

November 1988

Advisers: J.H. Canton, P.M.A. Cremers, C.A.M. van Gestel,
C.A. van der Heijden, E. Heijna-Merkus,
F. de Waard

CONTENTS

FOREWORD

1 HUMAN TOXICITY.....	1
Preface.....	1
1.1 Metabolism.....	1
1.1.1 Absorption.....	1
1.1.2 Retention and distribution.....	2
1.1.3 Excretion.....	3
1.1.4 Conclusions with regard to metabolism.....	4
1.2 Effects on laboratory animals - standard tests.....	5
1.2.1 Acute toxicity.....	5
1.2.2 Subacute/semichronic toxicity.....	5
1.2.3 Carcinogenicity.....	6
1.2.4 Mutagenicity.....	6
1.2.5 Teratogenicity and reproduction toxicity.....	9
1.2.6 Conclusions with regard to effects on laboratory animals.....	10
1.3 Effects on human beings.....	11
1.3.1 Acute effects.....	11
Inhalation.....	11
Ingestion.....	12
1.3.2 Chronic effects.....	13
Effects on the teeth.....	13
Effects on the skeleton.....	15
Carcinogenicity.....	16
Teratogenicity and reproduction toxicity.....	17
Effects on the respiratory tract.....	17
Effects on the thyroid gland.....	18
Effects on the kidneys.....	19
Effects on nephritic patients.....	19
Effects on human beings living in the vicinity of fluoride emitting industries.....	20
1.3.3 Conclusions with regard to effects on human beings.....	22
1.4 Final conclusions.....	24

2	ECOTOXICITY.....	26
2.1	Aquatic organisms.....	27
2.1.1	Accumulation and food chain transfer.....	27
	Freshwater organisms.....	27
	Marine organisms.....	29
2.1.2	Toxicity.....	31
	Introduction.....	31
	Factors influencing fluoride toxicity.....	31
	Freshwater organisms - short-term.....	32
	Freshwater organisms - long-term.....	34
	Freshwater organisms - additional data.....	35
	Marine organisms - short-term.....	35
	Marine organisms - long-term.....	35
	Field data - freshwater and marine organisms.....	37
2.2	Terrestrial organisms.....	44
2.2.1	Accumulation and food chain transfer.....	44
	Invertebrates.....	44
	Vertebrates.....	45
2.2.2	Toxicity.....	47
	Experimental data.....	47
	Field data.....	49
2.3	Summary and conclusions.....	53
2.3.1	Aquatic organisms.....	53
	Accumulation and food chain transfer	
	(freshwater and marine organisms).....	53
	Toxicity to freshwater organisms.....	53
	Toxicity to marine organisms.....	54
2.3.2	Terrestrial organisms.....	55
	Accumulation and food chain transfer.....	55
	Toxicity - experimental data.....	55
	Toxicity - field data.....	56

3	RISK ASSESSMENT.....	57
3.1	Humans.....	57
3.2	Aquatic organisms.....	58
3.2.1	Fresh water.....	58
3.2.2	Sea water.....	59
3.3	Terrestrial organisms.....	60
3.3.1	Soil.....	60
3.3.2	Air.....	60
4	REFERENCES.....	64
4.1	References Chapter 1.....	64
4.2	References Chapter 2.....	70
4.3	References Chapter 3.....	80
ADDENDUM: Fluoride contents in grass related to atmospheric fluoride concentrations (Van der Eerden, 1988; draft).....		81-98

FOREWORD

Data in this Appendix are underlying those presented in the subchapters 5.1: "human toxicity" and 5.2: "ecotoxicity", parts of the chapter on "effects" of the report "Integrated Criteria Document Fluorides". This report of the National Institute of Public Health and Environmental Protection in The Netherlands (Slooff et al., 1988) comprises a systematical survey and a critical evaluation of the most important data on the "priority substance" fluorine, as much as possible with regard to the specific situation in The Netherlands. The information in this Criteria Document will serve as a scientific base for the formulation of an "effect oriented policy" in The Netherlands by the Ministry for Housing, Physical Planning and Environment.

The online literature search with regard to the chapters 1 and 2 in this Appendix has been conducted in March 1987.

In the addendum (Van der Eerden, 1988) to this Appendix data on fluoride contents in grass in dependence on atmospheric fluoride concentrations are discussed, in addition to data on this subject in the Criteria Document, because of the relevance of these data for the risk assessment with regard to livestock, especially cattle.

1 HUMAN TOXICITY

Preface

Much primary literature has been published on the metabolism and toxicity of inorganic fluorides in laboratory animals and human beings. In addition, a number of (fairly) recent reviews on these subjects is available, for example Gezondheidsraad (1981), IPCS (1984), EPA (1986) and Wibowo and Zielhuis (1986). Also in view of the limited time available the present chapter "human toxicity" is based primarily on the existing literature reviews. In principle, original publications were only referred to in those cases in which the reviews provided incomplete or contradictory information. The on-line literature search for this chapter was limited to the period of 1984 onwards. In cases where this literature search provided additional results, these have been included.

1.1 METABOLISM

1.1.1 Absorption

The absorption of fluorides after oral intake is determined by the chemical and physical characteristics of the mixture as part of which the fluorides are ingested. Fluoride ions in solution are rapidly and almost completely absorbed from the gastrointestinal tract. In the case of oral intake of the (readily soluble) NaF salt in water, for instance, absorption percentages of more than 97% were found, the maximum fluoride concentration in plasma being reached within 24 hours. Sparingly soluble forms of fluoride are not as easily absorbed. From bone meal, for instance, only 37% of the fluoride is absorbed. In aqueous solutions the presence of fluoride-binding ions such as calcium, magnesium and in particular aluminium ions reduces the absorption of fluoride in the gastrointestinal tract. When, for instance, aluminium is administered to ruminants, about 35% less fluoride is absorbed due to the formation of AlF_3 and AlF_6 complexes (Tesink, personal communication). In a test on human beings conducted by Tsunoda et al. (1986), the fluoride absorption from CaF_2 was only 8-10% of the absorption from NaF. For biological availability the increased solubility of fluoride compounds in the stomach as a result of the high acidity (pH 1-3) in that

area must be taken into account. A pH-value of 1 results in the formation of hydrogen fluoride which easily penetrates the stomach wall. In total, a human being absorbs at least 45% of the fluoride present in food, but the absorption can also amount up to 100%. The intestinal absorption of fluoride from products which are rich in fat or in carbohydrates is relatively slow. The presence of milk or milk products also reduces the absorption of fluoride; this is a result of the formation of sparingly soluble CaF_2 complexes (NAS, 1971; EPA, 1980; IPCS, 1984; Life Systems Inc., 1985). Fluoride present in rice and green vegetables as a result of industrial pollution is absorbed for more than 90% (Tsunoda and Tsunoda, 1986).

In the case of inhalation the absorption also varies according to the form in which the fluoride is present. Almost total absorption of fluoride takes place when HF is inhaled. Part of the fluoride in the atmosphere is present in the form of dust (or a component of dust). The deposition of dust particles in the lungs depends on particle size and aerodynamic characteristics. Of particles with a mass-median diameter between 0.5 and 5 μm , 20%-30% reaches the alveoli and about 10% is deposited in the mucus of the trachea-bronchial tree. Larger particles are deposited in the trachea-bronchial tree and nasopharynx. The degree of absorption depends on the solubility of the fluorides in water. Easily soluble compounds located in the alveoli are rapidly absorbed and reach the bloodstream in a few minutes. Sparingly soluble compounds are removed slowly (Wibowo and Zielhuis, 1986).

1.1.2 Retention and distribution

The blood acts as a transport medium for fluoride. About 75% of the blood fluoride is present in the plasma; the rest is located in or on the red blood cells. The fluoride is found either as the ion or is incorporated in organic compounds. The half-time value for the removal from the plasma depends on the dose and varies from 2 to 9 hours. In the case of long-term intake of drinking-water with concentrations up to about 10 mg.l^{-1} , the fluoride concentration in the plasma is almost equal to the concentration in the drinking-water. The distribution of fluoride is a rapid process. Fluoride is built into teeth and bones; there is no accumulation in soft tissues. In places of ectopic calcification (e.g. in the aorta, tendons, cartilage, placenta) accumulation of fluorides may occur. Absorbed fluoride is partly excreted. In balance studies with people (with a duration of

several weeks) the total retention of fluoride was 35%-48%. It is noteworthy that in the case of acute intake of high doses the percentage excreted in the urine increases (as compared to permanent intake of smaller amounts).

In the skeleton, fluoride replaces hydroxyl-ions from the hydroxyapatite. Hydroxyapatite is the mineral constituting bone tissue; its chemical formula is $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. The storage capacity for fluoride in the skeleton is large, with a calculated theoretical maximum of 35,000 mg. kg^{-1} . Incorporation of fluoride in the skeleton takes place in children to a much greater degree than in adults. The individual variance is considerable. Fluoride does not spread evenly over the skeleton: the concentrations are highest in bones which have a tendency to form exostoses (e.g. long bones, cartilages). The levels of deposition in bones surpass those in dental enamel. The intake of fluoride is reversible: after exposure has ceased, mobilization from the skeleton, and probably from the teeth as well, takes place. In literature, half-times of 8 to 20 years are mentioned for this removal process. The literature reviewed does not give an unambiguous answer to the question whether the fluoride concentrations in the skeleton stabilize at a plateau level in the case of long-term intake.

Fluoride retention is not similar for the various fluoride salts. A comparative research (with a duration of 8 weeks, administration in the drinking-water) was carried out with rats by Menzel and Rosmanith (1974). The retention decreased in the order: ammonium fluorophosphate, ammonium hydrogen fluorophosphate, sodium fluoride, magnesium hexafluorosilicate, potassium hydrogen fluorophosphate. For the latter substance the retention in the dental enamel appeared to be relatively (as compared to the deposition in the bones) greatest. On the basis of this finding, the authors in question recommend the use of potassium hydrogen fluorophosphate for the prevention of caries in children.

Fluoride freely passes the placenta when the intake levels are low. A passive diffusion mechanism is probably responsible for the concentration difference between maternal and foetal blood found when the intake is high (EPA, 1980; IPCS, 1984; Life Systems Inc., 1985; Eikmann et al., 1984).

1.1.3 Excretion

Fluoride excretion takes place via urine, faeces, perspiration and saliva. After absorption the fluoride ion is soon found in the urine. The process

of fluoride excretion in the urine consists of glomerular filtration followed by incomplete reabsorption in the kidney tubuli. The half-time value for the rapid compartment in the excretion curve is 3 hours. Various factors influence the excretion: total fluoride intake, previous exposure to fluorides, age, pH of the urine and the status of the kidney function. In the case of long-term intake of fluoride via drinking-water in concentrations up to 10 mg.l^{-1} the fluoride concentration in urine is almost equal to the concentration in the drinking-water. In comparison to adults, children excrete a smaller part of the absorbed fluoride, a phenomenon caused by the higher degree of accumulation of fluoride in bones during the growth of the skeleton. The tubular reabsorption of fluoride takes place in the form of HF and therefore (the lower the pH, the more undissociated HF there is) it increases as the pH of the urine decreases. In nephritic patients, chronic kidney malfunction results in decreased fluoride excretion, thus increasing the accumulation of fluoride in the bones.

The fluoride which is not absorbed in the gastrointestinal tract is excreted in the faeces. Besides this, excretion in the faeces of absorbed fluoride has also been reported. In most cases the figure given for the total fluoride excretion in faeces after oral intake, is 10% of the absorbed amount, a percentage which can increase to 30% if many sparingly soluble salts are ingested.

Perspiration contains fluoride. Usually, only a few per cent of the absorbed quantity is excreted via perspiration, but in the case of severe perspiration (hard work and/or high temperature) the percentage can increase to about 30% (NAS, 1971; EPA, 1980; IPCS, 1984; Life Systems Inc., 1985).

The possibilities of determining the exposure levels in human beings on the basis of levels measured in blood or urine (biological monitoring) are discussed in the report by Wibowo and Zielhuis (1986). In practice, the concentration in urine may be regarded as the parameter most suitable to determine exposure levels.

1.1.4 Conclusions with regard to metabolism

The degree of absorption of fluorides in intestines and lungs depends on the solubility. Water-soluble fluorides are absorbed very easily. A considerable part of the absorbed amount is incorporated in the skeleton and teeth (enamel); normally the remaining part is excreted almost entirely in the urine. Accumulation does not occur in soft tissues.

1.2 EFFECTS ON LABORATORY ANIMALS - STANDARD TESTS

First and foremost this subchapter deals with standard toxicity tests. Studies on laboratory animals concerned with the effect of fluorides on a specific organ or organ system are not discussed here if they can serve as supportive material in the description of the effects on the same organ systems in the subchapter "effects on human beings" (1.3). The results of animal studies focussed on specific organ systems are, however, discussed below in those cases in which a corresponding effect has not been described in human beings.

1.2.1 Acute toxicity

Gaseous fluorides (F_2 , HF, SiF_4) have a highly irritating (etching) effect on the skin, nasal membranes and lungs. In experiments with rats, the LC50-value for F_2 was 1,088 and 287 $mg \cdot m^{-3}$ at exposure for 5 or 60 minutes, respectively. The corresponding values for HF were 4,060 and 1,070 $mg \cdot m^{-3}$, respectively (Stokinger, 1982).

For the oral toxicity of NaF in mice and rats, LD50-values of 32 to 52 $mg \cdot kg^{-1}$ body weight are given. For sodium monofluorophosphate LD50-values of 75 and 94 $mg \cdot kg^{-1}$ body weight were found in the same two species (IARC, 1982).

1.2.2 Subacute/semichronic toxicity

Available data are scarce. For the inhalation route only a few studies of early date are available. Stokinger (1982) reports the results of a series of experiments performed in 1944 with HF and F_2 on rats, mice, rabbits, dogs and guinea-pigs. The incomplete report states for HF that at 25 $mg \cdot m^{-3}$ (exposure: 6 hours per day for 35 days) mortality occurred in all species, with the following histopathological abnormalities: bleeding and oedema in the lungs and degeneration of the renal cortex in rats and ulceration of the scrotum in dogs. At 7 $mg \cdot m^{-3}$, the lowest of the two concentrations tested, bleeding in the lungs occurred only in 1 out of 5 dogs and retarded growth only in rabbits. A similar series of experiments was performed with F_2 . Stokinger only gives a survey of the results found with rats. In this species, exposure during 35 days to 25 $mg \cdot m^{-3}$ (daily exposure interval not given) resulted in degeneration of the testes. Exposure to concentrations

of 7.8 to 15.5 mg.m^{-3} resulted in irritation of the eyes and mucosa in the nose and mouth. Serious pulmonary irritation occurred with all concentrations from 3 mg.m^{-3} upwards; 1.7 mg.m^{-3} is stated to be the 'tolerated concentration'.

Oral studies of full value are not available. A limited study in mice (duration 16 weeks) showed changes in enzyme activity in the liver and kidneys as well as changes in the concentrations of Fe, Zn, Cu and Mn in these organs, after administration of fluoride in drinking-water at concentrations of 50, 100 and 200 mg F.l^{-1} . This effect did not occur at 25 mg F.l^{-1} (Singh, 1984). Biochemical changes in the blood were observed in rats and rabbits at oral dose levels $\geq 4.5 \text{ mg NaF.kg}^{-1}$ body weight (Wibowo and Zielhuis, 1986). For rabbits it is also reported that oral treatment with NaF in daily doses of 4.5 mg.kg^{-1} body weight and higher (duration of treatment up to 132 days) resulted in abnormalities in heart and muscles (deviant electrocardiogram, degenerative changes, bleeding, infiltration of cells) (Life System Inc., 1985). In monkeys, after administration 1 or 5 mg F.l^{-1} in their drinking-water over a period of 18 months, changes in enzyme activity in liver and kidneys were found at 5 mg.l^{-1} only (EPA, 1980).

1.2.3 Carcinogenicity

The carcinogenicity studies carried out with inorganic fluorides were summarized and evaluated by the IARC in 1982. Three studies were carried out in mice. The IARC considered the available data insufficient to make an evaluation of the carcinogenicity of fluorides in laboratory animals. In the period of 1981-1983, an oral carcinogenicity study with sodium fluoride was conducted in mice and rats in the United States, as part of the "National Toxicology Program", but difficulties arose during this study (no details given) so that the result cannot be considered valid (Life Systems Inc., 1985). A new NTP study (rats and mice) is in progress; this study will probably be completed in 1988.

1.2.4 Mutagenicity

A great deal of mutagenicity research has been carried out with sodium fluoride. For other inorganic fluorides data are very scarce or are lacking

completely. Mutagenicity has been summarized and evaluated by the IARC (1982), IPCS (1984) and by Wibowo and Zielhuis (1986).

A test for chromosome aberrations in plants has been carried out with hydrogen fluoride with a negative result (no effect). For their insufficiently reported study of cytogenetic damage in Drosophila melanogaster, Mohamed and Kemner (1969) report as the result that HF (concentrations not reported) induces chromosomal breaks. Further data on HF are not available. In the only test known for sodium fluorophosphate the compound did not cause any dominant lethal mutations in sperm or oocytes of Drosophila (IARC, 1982).

In all other mutagenicity studies sodium fluoride was tested. The IARC (1982) reports a negative result for a test in Salmonella typhimurium (Ames-test, with and without activation) with NaF. Tong et al. (1986) have confirmed this result. The outcome of a test for gene mutations in Saccharomyces cerevisiae was also negative (IARC, 1982). The IARC mentions three tests for sex-linked recessive lethal mutations in D. melanogaster and concluded that NaF does not cause mutations in this test.

The available tests on mammalian cells in vitro are numerous. In in vitro tests with oocytes of mice, cows and sheep, NaF showed a weak potency to induce morphological changes in chromosomes (Jagiello and Lin, 1974; IARC, 1982). The IARC (1982) and IPCS (1984) reported negative results for three tests for chromosome aberrations in human lymphocytes. In a study by Kishi and Tonumura (1984), also on human lymphocytes in vitro, however, NaF (in concentrations of 10 to 336 mg.l^{-1}) did induce chromosome aberrations (mainly gaps and breaks). Wibowo and Zielhuis give the results of several recent Japanese in vitro mammalian cell studies: in a test on human lymphocytes, no chromosome aberrations were found with concentrations of 3.1 and 31 mg.l^{-1} ; in human fibroblasts, with concentrations of 20 to 25 mg.l^{-1} , on the other hand, aberrations were found; a further test on embryo cells of Syrian hamsters with test concentrations up to 200 mg.l^{-1} showed a dose-related increase of chromosome aberrations (Wibowo and Zielhuis, 1986). Cole et al. (1986) refer to research by Scott (1985) in which in human fibroblasts in vitro chromosome aberrations (gaps and breaks, micronuclei) were observed at cytotoxic concentrations of 10 to 30 mg.l^{-1} , an effect for which 10 mg.l^{-1} was claimed to be the threshold concentration, since no aberrations occurred at lower concentrations. A recent test for gene mutations (hypoxanthine-guanine-phosphoribosyl-transferase) in rat liver epithelium cells with test concentrations up to 160 mg.l^{-1} had a negative result (Tong et al., 1986). Cole et al. (1986) found a weak mutagenic effect of NaF with high cytotoxic concentrations (up

to 500 mg.l^{-1}) in four out of five genetic loci studied in a test for gene mutations in mouse lymphoma cells in vitro. They concluded that there is no reason to expect genotoxic effects with the present concentrations of fluoride in human tissues on the basis of the available data.

The IARC (1982) and IPCS (1984) discuss the results of several in vivo tests performed with mice. The result originally (1976/1977) found in male mice at very low NaF concentrations in the drinking-water (chromosome aberrations in cells of testes and bone marrow, at concentrations up to 1 mg.l^{-1} ; duration of treatment 3 to 6 weeks) could not be reproduced in more recent studies, although dose levels in these studies were much higher (IARC, 1982; IPCS, 1984; Martin et al., 1979). In another test with mice no significant cytogenetic damage was found in the oocytes after subcutaneous or intravenous application (Jagiello and Lin, 1974; IARC, 1982). The IPCS monograph reports the absence of chromosome aberrations in bone marrow cells of mice at $50 \text{ mg NaF.kg}^{-1}$ feed, in a seven-generation test (IPCS, 1984). The only available test on rats is a Soviet-Russian study which has been published as a summary only. The result of this study was that after a single oral dose of 3.2 mg F.kg^{-1} body weight (administered as NaF), the frequency of chromosome aberrations in bone marrow cells increased (Wibowo and Zielhuis, 1986).

In various studies on plants NaF caused perceptible cytotoxic changes during the mitosis (IARC, 1982; IPCS, 1984). A test for chromosome aberrations in plants was negative (IPCS, 1984).

A large number of indicator tests has been carried out with NaF. In in vitro tests Tong et al. (1986) found negative effects for sister-chromatide exchanges (SCEs) and DNA-repair in CHO cells, rat hepatocytes and human lymphocytes. In human fibroblasts in vitro they found DNA-damage at toxic concentrations ($\geq 160 \text{ mg.l}^{-1}$). Kishi and Tonumura (1984) report a negative result for tests on UDS (unscheduled DNA synthesis) and SCEs in human lymphocytes in vitro at concentrations of 42 to 168 mg.l^{-1} .

Wibowo and Zielhuis (1986) provide a survey of recent studies in their report. Several Japanese in vitro tests with human fibroblasts, keratinocytes and lymphocytes for DNA-damage or SCEs yielded a positive result in the case of test concentrations of 30 mg F.l^{-1} and higher. The same authors report the results of several in vivo studies for DNA-damage or SCEs in rats and rabbits. The outcome was negative in all cases (Wibowo and Zielhuis, 1986). A similar result was found in an in vivo study for SCEs in bone marrow cells of mice after oral treatment with $50 \text{ mg NaF.kg}^{-1}$ feed over seven generations (IPCS, 1984).

1.2.5 Teratogenicity and reproduction toxicity

The number and quality of studies with the preferential laboratory animals (rats, mice, rabbits) is extremely limited. The IARC (1982) reports a limited test with mice in which embryoletality and teratogenicity occurred after intraperitoneal application of stannous fluoride at $\geq 10 \text{ mg.kg}^{-1}$ body weight. No details of this study are available. The Fleming and Greenfield test (1954) on mice for tracing possible teratogenic effects of NaF and CaF_2 is of insufficient quality. The report by Stratmann (1979) on a limited test on mice with various fluoride salts offers insufficient data for a meaningful evaluation of the results.

The effects on reproduction were studied in several species including barn-owls. In these birds, long-term application of NaF in concentrations of 0, 40 or 200 mg F.kg^{-1} feed resulted in a decreased egg volume and skeletal deformations (reduced tibiotarsal length) in both dose groups. In addition, at 200 mg.kg^{-1} feed, the body weight and crown-rump length of the young as well as the radius-ulna length in the skeleton were decreased. Teratogenic effects did not occur (Wibowo and Zielhuis, 1986). A study with kestrels did not show any effects on the reproduction after application of 10, 50 and $500 \text{ mg NaF.kg}^{-1}$ feed, but at $500 \text{ mg NaF.kg}^{-1}$ feed there was mortality among the parent animals (Wibowo and Zielhuis, 1986). The observed effects on the reproduction in cattle and sheep are summarized in the report by Life Systems Inc. (1985). Cows which were given drinking-water containing 5, 10 or 12 mg F.l^{-1} (equivalent to 0.55, 0.88 and 1.32 mg.kg^{-1} body weight per day, respectively) produced significantly fewer calves. This harmful effect on reproduction preceded the development of clinical symptoms of fluorosis, which indicates that the effect on reproduction cannot simply be interpreted as a secondary effect due to fluorosis. In other studies with cattle, NaF was added to the feed. Long-term intake of $15.6 \text{ mg F.kg}^{-1}$ body weight per day reduced the reproduction performance; this effect did not occur at concentrations up to $1.24 \text{ mg F.kg}^{-1}$ body weight per day. Using sheep, the application of 10 or 20 mg F.l^{-1} drinking-water did not have any unfavourable effects on reproduction (Life Systems Inc., 1985).

In veterinary practice in the Netherlands ever since 1951, no adverse effects of fluoride on reproduction in cattle or sheep have been reported (Tesink, personal communication).

1.2.6 Conclusions with regard to effects on laboratory animals

The available toxicity data from animal experiments only provide a highly fragmentary picture of the dose-effect relationship for the toxic action, oral and inhalatory, of inorganic fluorides.

The gaseous fluorides HF and F₂ appear to be highly irritating when inhaled, an effect for which a subacute 'no-effect-level' can not be established (lowest effect-concentrations: 7 and 3 mg.m⁻³, respectively). Chronic toxicity studies are not available.

The available carcinogenicity studies are not sufficient for an adequate evaluation. Almost all mutagenicity studies have been carried out with NaF. Neither the tests on bacteria and insects nor the in vivo tests showed any effect. In mammalian cells in vitro genetic damage occurred at high, cytotoxic concentrations (≥ 10 mg.l⁻¹), an effect of which the mechanism is not known. This effect at cytotoxic concentrations seems of minor relevance to human exposures which occur in practice in The Netherlands.

Reliable teratogenicity or reproduction studies using the most suitable laboratory animals are not available. A teratogenic effect did not occur in birds after oral application.

1.3 EFFECTS ON HUMAN BEINGS

There are indications that fluorine is an essential element for human beings (as for other organisms). However, definite proof of this is not yet available. Fluoride probably figures in bone metabolism. It is generally accepted that there is a very narrow margin for fluorides between levels of intake with a beneficial effect and levels which can have toxic effects (see for example IPCS, 1984 and Wibowo and Zielhuis, 1986).

1.3.1 Acute Effects

Inhalation

Gaseous fluorides are highly irritating. High concentrations will cause burn-like symptoms on the skin; effects on lung tissue may be fatal. An acute respiratory intoxication will result in coughing, lack of breath and shivering for 1 to 2 hours. In the days following the intoxication, an oppressive feeling on the chest, a murmur in the lungs and cyanosis will occur, signs that indicate the forming of pulmonary oedema. In non-lethal cases the symptoms will decrease after 1 or 2 days and disappear in the course of a few weeks (IPCS, 1984).

The toxicity of gaseous inorganic fluorides decreases in the order: F_2 , HF, BF_3 , H_2SiF_6 (IPCS, 1984).

Several inhalation tests have been carried out with F_2 and HF on volunteers. All these studies, with a few exceptions, were carried out before 1960. For as far as can be checked - a large part of the data cannot be traced - these studies involved no more than 2 or 3 test subjects with exposure periods up to several minutes. In the case of F_2 , irritation of the eyes and nasal mucosa was observed after a very short-term exposure (1 to 5 minutes) to concentrations of 40 mg.m^{-3} and higher. A concentration of 15 mg.m^{-3} is described as 'tolerated' during several short-term exposures (Stokinger, 1982). It is difficult to compare the results of the various tests with HF, because of the insufficient objectification in the description of the effects. For instance, in one study 'discomfort' was experienced at 7 mg.m^{-3} , while in another study 20 mg.m^{-3} is mentioned as 'tolerable for healthy subjects'. A study by Largent (± 1950) is mentioned in most reviews. In most of these reviews 2.1 mg.m^{-3} is mentioned as a level without immediate harmful effects. Unfortunately, the original

publication cannot be traced. Eikmann et al. (1984), however, claim that at this level a slight irritation, a redness of the skin and itching were observed. On the whole it can be stated that short-term exposures to HF concentrations of 14 mg.m^{-3} and higher are characterized by test subjects as 'intolerable' (request for cessation of exposure); at 42 mg.m^{-3} and higher definite irritation of the mucosa occurs (Stokinger, 1982; Gezondheidsraad, 1981; IPCS, 1984; EPA, 1980; Eikmann et al., 1984).

Sadilova discovered in 1967 that a HF concentration of $30 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ affects the dark adaptation of the eye, an effect which appeared to occur already at $15 \text{ } \mu\text{g HF.m}^{-3}$, when there was a simultaneous exposure to $300 \text{ } \mu\text{g SO}_2.\text{m}^{-3}$. The available data on odour threshold values for gaseous inorganic fluorides are scarce and of relatively early date. Van Gemert et al. (1984) report $0.15\text{-}0.30 \text{ mg.m}^{-3}$ as the odour threshold value for F_2 , concentrations found in a study carried out in 1965. For HF a value of 0.03 mg.m^{-3} has been reported, on the basis of a Soviet-Russian study conducted in 1967 (Gezondheidsraad, 1981).

Ingestion

Severe acute intoxication after ingestion of fluorides leads to the following symptoms: vomiting of blood, intense stomach cramps, diarrhoea, asphyxia as a result of glottal and/or larynx oedema, muscular cramps, tremor and paralysis symptoms, cardiovascular abnormalities (e.g. arrhythmia and hypotension), convulsions, coma and risk of perforation of oesophagus and/or stomach, possibly after a latent period of 2-4 days. In lethal cases death will occur after 2-4 hours. The mechanism is not known exactly, but is probably based on the blocking of cellular, enzymatic processes and binding of metal ions, especially calcium. Thus several biochemical mechanisms are blocked. The resulting malfunctions in vital organs lead to damage in cells and to necrosis (IPCS, 1984; Life Systems Inc., 1985).

The acute toxicity of fluoride salts varies: the water-soluble salts are the most toxic ones. In a comparative study, the calcium and aluminium salts appeared to be less toxic than the sodium, potassium, zinc and magnesium salts, whereas copper salt took an intermediate position (IPCS, 1984). For soluble fluorides such as NaF and KF oral doses varying from 2 to 10 mg F.kg^{-1} body weight are reported in the literature as doses leading to the onset of symptoms of toxicity in adults. For children, 5 mg.kg^{-1} body weight is reported as such a dose (Monsour et al., 1984; IPCS, 1984). Smith (1985) reports 1 mg F.kg^{-1} body weight as the dose at which the onset

of symptoms occurs. As lethal oral dose of soluble fluorides, values of 32 to 140 mg F.kg⁻¹ body weight are usually given, values applying to both children and adults (Eikmann et al., 1984; IPCS, 1984). Smith (1985) and Monsour et al. (1984) state that doses of 14 mg F.kg⁻¹ body weight and higher may already be lethal to children and adults.

1.3.2 Chronic effects

Much literature is available, mostly epidemiological studies on the general population or on certain population groups in towns or districts. A great deal of research has also been carried out concerning the effects after occupational exposure. Besides this, several studies have been carried out among people living in the vicinity of fluoride-emitting industries. Below, this literature will be discussed in brief, the data being grouped according to specific effects as far as possible.

Effects on the teeth

After the discovery of the caries-inhibiting effect of fluoride in the thirties, numerous epidemiological and clinical studies have been carried out in order to further demonstrate and quantify this effect. Some examples of such studies are those by Kwant et al. (1973), Brown and Poplove (1965), Thylstrup et al. (1982) and Driscoll et al. (1983). EPA (1980) and IPCS (1984) provide a survey of all known studies. Most of these studies were concerning children. On the basis of the results it can be concluded that consumption of fluoride-containing drinking-water from birth on significantly reduces the number of teeth affected by caries in children at the age of 7 to 15. This preventive effect is greatest in children, but fluoride also has a protective effect against tooth decay in adults. According to the results of Driscoll et al. (1983) the protective effect against caries increases with concentration in drinking-water, up to 2 mg F.l⁻¹. In general, the results of the studies are not entirely unambiguous as to the height of the concentration above which the protective effect no longer increases. The same applies to the reports on concentration levels at which an unfavourable effect on the teeth (dental fluorosis) begins to occur. This is probably caused by variances in the simultaneous intake of fluoride via other routes, for example fluoride in food. In principle, the optimal fluoride concentration in drinking-water depends on the daily

consumption of drinking-water, the exposure to fluorides via other routes and the excretion level. In the reviews by EPA (1980) and IPCS (1984), about 1 mg F.l^{-1} is claimed to be the optimal fluoride concentration in the drinking-water in a temperate climate. Optimal should be interpreted as: providing sufficient protection against caries without causing dental (and skeletal) fluorosis. A level of 0.5 mg F.l^{-1} drinking-water is regarded as the threshold value for the preventive effect against caries. This implies that there is no protective effect below this concentration.

The clinical picture of dental fluorosis in a mild form consists of the occurrence of opaque white areas on the teeth. More serious forms are characterized by brown stains, a corroded- and spongy-like appearance, pitting of the surface and possibly gross morphological changes of the teeth. The lesions are irreversible. The effect only occurs in cases of relatively high fluoride concentrations in the drinking-water during the formation of the dental enamel of the permanent teeth, a formation that is completed at the age of 12 to 14. Apparently, there is no well-defined boundary between concentrations at which fluoride prevents caries and those resulting in the first symptoms of dental fluorosis. At a level of 1 mg F.l^{-1} drinking-water already a very mild form of dental fluorosis occurs in 1 out of 5 human beings. On the basis of a study with about 1,100 children from areas with fluoride concentrations in the drinking-water varying from 0.2 to 2.75 mg.l^{-1} , an estimate was made of the minimal daily intake which can result in (very) mild dental fluorosis in young children. The outcome was $0.1 \text{ mg F.day}^{-1}$ (Life Systems Inc., 1985). The mild forms of dental fluorosis are generally considered less important than the protective effect against caries. It can roughly be stated that, for areas with a temperate climate, manifest dental fluorosis occurs at fluoride concentrations in drinking-water of $1.5\text{-}2 \text{ mg.l}^{-1}$ and higher (EPA, 1980; IPCS, 1984; Life Systems Inc., 1985). In warmer areas dental fluorosis occurs at lower concentrations in the drinking-water, due to the higher consumption of water in these areas. The narrow margin between the intakes with beneficial and harmful effects is apparent yet once more from the study by Messer and Walton (1980). These authors found that the incidence of dental fluorosis was clearly increased at NaF suppletion of 0.5 or 1 mg F.day^{-1} in combination with an optimal fluoride level in the drinking-water, in comparison to the same NaF suppletion in combination with sub-optimal fluoride levels.

Effects on the skeleton

The fluoride-ion is unique because of its continuing deposition in calcareous tissues after the concentrations of other constituents in these tissues have reached a "steady state". Thus, at excessive fluoride intake levels, skeletal fluorosis may occur. Three stages can be distinguished in the development of these lesions. First the fibrous structures in the vertebral column and the pelvis become rough and their contours become vague. Then the fibrous structures fuse and the appearance of the bone becomes blurred and formless. The contours grow uneven, the bone marrow cavities may be strictured and the joint ligaments show signs of calcification. In the last stage, the bones have a marble-white appearance with a woolly configuration. The bones of the limbs show irregular swelling of the periosteum, with calcification of the ligaments and muscle insertions. The walls of the long bones are swollen and compressed, the marrow cavities are markedly reduced and the membranes between the bones are calcified. There may be bony outgrowths. In the early stages, pains in the joints are a typical symptom. These pains increase as the radiological density increases and the normal movements of the skeleton are hindered, which can result in lameness ('crippling fluorosis') in serious cases (EPA, 1980; IPCS, 1984). Not entirely in accordance with the picture drawn above, Lian and Wu (1986) report that osteoporosis at the ends of the long bones is one of the first (radiologically detectable) symptoms. The fact that epidemic intoxications in tropical countries particularly occur in children indicates that the growing skeleton is more sensitive to fluoride than that of an adult.

The total of the available studies of population groups with an increased fluoride exposure (via drinking-water or occupational exposure) roughly shows that a long-term intake of 8 to 20 mg F.day⁻¹ causes skeletal fluorosis. The lower limit of this interval is not well-defined: the estimates with regard to the lowest effect doses vary (EPA, 1980; Life Sciences Inc., 1985; IPCS, 1984). The drinking-water studies specifically show that in non-tropical areas no cases of skeletal fluorosis (at least, no clinical symptoms) have been reported at fluoride concentrations in the drinking-water below 4 mg.l⁻¹ (IPCS, 1984; Life Systems Inc., 1985). For the assessment of limit values for long-term oral exposure mostly the findings of McClure et al. (1945) have been used in Western countries; according to these authors there is no hazard of a significant degree of accumulation in the bones at long-term daily intake levels of 4 to 5 mg (Smith, 1985; EPA, 1980; WHO, 1970).

In conclusion it can be stated that the data on the lowest effect doses with regard to skeletal fluorosis at long-term oral exposure are not entirely unequivocal. However, the data indicate that a daily total intake - i.e. via all the intake routes - of 5 mg in the case of lifelong exposure can still be regarded as safe.

A large number of studies has been carried out concerning the occurrence of skeletal fluorosis after occupational exposure to fluoride. Examples of such studies are those by Baud et al. (1978), Dinman et al. (1976), Boillat et al. (1980) and Chan-Yeung et al. (1983). In the report by Wibowo and Zielhuis (1986) the available studies are evaluated. The conclusion is that skeletal fluorosis is expected to occur at fluoride concentrations in bones $\geq 4,000 \text{ mg.kg}^{-1}$. At concentrations of 2,000 to 4,000 mg.kg^{-1} its occurrence is possible; histopathological confirmation is then required. Fluorosis is not expected at lower concentrations in the bones (Wibowo and Zielhuis, 1986).

Carcinogenicity

In a large number of epidemiological studies it has been investigated whether there is a relation between the occurrence of cancer and the exposure to fluorides via drinking-water. These studies were carried out in Australia, Canada, New-Zealand, Norway, the United States and the United Kingdom. Some examples of such studies are the ones by Yiamouyiannis and Burk (1977), Kinlen (1975), Hoover et al. (1976), Goodall and Foster (1980) and Cook-Mozafarri et al. (1981). The IARC (1982) evaluated the available studies and concluded that none of them supplies any evidence of a relationship between an increased fluoride content in drinking-water and an increase in cancer mortality. A recent study by Chilvers and Conway (1985) points in the same direction.

Several studies have been conducted concerning the occurrence of cancer at occupational exposure to inorganic fluorides. Examples of such studies are the ones by Milham (1979), Grandjean et al. (1985) and Rockette and Arena (1983). In the report by Wibowo and Zielhuis (1986) the available studies are evaluated. Various studies reported increases in cancer risk. Wibowo and Zielhuis observed shortcomings in the set-up of the studies in all cases (insufficient data on exposure, simultaneous exposure to other substances) and concluded that on the basis of the available data it is not justified to assume a causal relation between observed increases in cancer risk and exposure to inorganic fluorides. Regarding the increase in

the risk of pancreas cancer, as observed in the study by Rockette and Arena (1983), they conclude that further research is needed (Wibowo and Zielhuis, 1986).

Teratogenicity and reproduction toxicity

Several epidemiological studies have been focussed on a possible relationship between the occurrence of congenital defects and the presence of fluoride in drinking-water. Examples of such studies are the ones conducted by Berry (1958), Rapaport (1959), Needleman et al. (1974) and Erickson et al. (1976). The results of all available studies have been evaluated in the reviews by EPA (1980), IPCS (1984) and Life Sciences Inc. (1985). The effect observed in the Rapaport study (1959) (namely an increase in the frequency of Downs syndrome) was not encountered in any of the more recent studies. For almost all studies, shortcomings in the set-up or reporting have been pointed out (IPCS, 1984; Life Systems Inc., 1985). It can be concluded that the available data supply no evidence for the occurrence of teratogenic effects due to fluoride in drinking-water.

In a study conducted in 1982 it was found that additional consumption of NaF tablets during pregnancy had a beneficial effect on the offspring (fewer defects, higher weight at birth), in comparison to consumption of fluorized drinking-water only (IPCS, 1984; Wibowo and Zielhuis, 1986).

Some studies have been carried out concerning the occurrence of effects as a result of occupational exposure to fluorides. Wibowo and Zielhuis (1986) discuss the results of these studies. They conclude that no unambiguous conclusion can be drawn, but that there is as yet insufficient evidence for a harmful effect on reproduction.

Effects on the respiratory tract

The effects on the respiratory tract as observed in health assessments with regard to occupational exposure are discussed by Wibowo and Zielhuis (1986). Examples of such studies are the ones conducted by Chan-Yeung et al. (1983), Saric et al. (1979A, 1979B, 1986) and Simonsson et al. (1985). Occupational exposure to inorganic fluorides at concentrations of $\pm 500 \mu\text{g F.m}^{-3}$ (total-fluoride; $200 \mu\text{g.m}^{-3}$ gaseous and $300 \mu\text{g.m}^{-3}$ particulate fluoride) affected the lung function (reductions in FEV1 and FEF with 25% to 75%), as well as produced an increase in the incidence of irritation of

the upper respiratory tract [FEV₁ is the "Forced Expiratory Flow in 1 second" and FEF is the "Forced Expiratory Flow"]. However, these results may have been influenced by the simultaneous presence of carbon monoxide, sulfur dioxide and benz[a]pyrene in the air in the work environment, in average concentrations of 11 mg.m⁻³, 2 mg.m⁻³ and 3.5 µg.m⁻³, respectively. Another researcher reports the absence of any appreciable effect at HF concentrations of 1,700 µg.m⁻³. In a Polish study, an increased incidence of acute disorders of the upper respiratory tract bronchi was observed at concentrations of 3,060 to 4,560 µg.m⁻³ gaseous fluorides in combination with Na₂SiF₆-powder in concentrations of 9,000 to 32,800 µg.m⁻³ (Wibowo and Zielhuis, 1986).

Summarizing, it can be stated that (occupational) exposure to inorganic fluorides in air at concentration of 500 µg F.m⁻³ (200 µg F.m⁻³ gaseous and 300 µg F.m⁻³ particulate fluoride) may affect the lung function, but that this finding is uncertain in view of the simultaneous presence of other pollutants in the air during the study on which this statement is based.

Effects on the thyroid gland

The studies on the possible occurrence of effects on the thyroid gland after exposure to fluorides have been evaluated by EPA (1980), IPCS (1984), Life Systems Inc. (1985), Bürgi et al. (1984), and others. Studies concerning these effects in human beings do not provide any evidence that fluoride is involved in strumas. A number of occasionally reported effects on laboratory animals (inhibition of the thyroid function; enlargement of the thyroid gland; epithelial hyperplasia) proved to be non-reproducible in further research. In each of the literature reviews the conclusion is that there is no convincing evidence that fluoride has any harmful effect on the thyroid gland. However, in a limited Japanese study of recent date, hyperplasia (consisting of large follicular cells) and enlargement of the thyroid gland were found, as well as an increase in serum calcitonine concentrations, after NaF had been added to the drinking-water of male rats over a period of 20 months (Tsuchida et al., 1986). It is not clear how these effects should be interpreted. It would appear that a more extensive study is required. At present it does not seem justified to deviate from the above-mentioned conclusion that there is insufficient evidence for any effect on the thyroid gland in human beings.

Effects on the kidneys

Wibowo and Zielhuis (1986) have evaluated three studies concerning the effects of occupational exposure to fluoride on the function of the kidneys. The albuminuria found in the first of these studies could not be demonstrated in the two studies of later date. In rats, defects in the function of the kidneys have been demonstrated at exposure to high doses of NaF (50 mg.kg⁻¹ body weight, orally; 4.3 mg.kg⁻¹ body weight, intravenously; 10 mg.kg⁻¹ body weight, intraperitoneally). The defects in question were: decreased enzyme activity and increases in urine volume and in the excretion of calcium, magnesium, sodium and potassium ions (Wibowo and Zielhuis, 1986). Kidney dysfunction, accompanied by histopathological lesions in the proximal tubuli was found in rats after intraperitoneal doses of 30 or 48 mg NaF.kg⁻¹ body weight, the only two dose levels investigated (Gaston et al., 1985). Addition of 100 mg F.l⁻¹ drinking-water of rats over a period of 6 months, produced increases in water consumption and in urine volume and dilation of the tubuli, effects which were absent at 50 mg F.l⁻¹ (IPCS, 1984). Kidney defects (histopathologically: collagen deposition in the interstitium, vascular walls and Bowman's Capsule'; oedema and degeneration in glomerular tufts and nephrons) was observed in mice after application of 22 mg F.l⁻¹ drinking-water over a period of 280 days. Other dose levels were not included in this test (Greenberg, 1986). Summarizing, the data from animal experiments show that at high oral dose levels histopathological abnormalities occur in the kidneys (acute, semi-chronic). From the available data on human beings no unambiguous conclusion can be drawn.

The effect of oral intake of fluoride on the formation of renal calculi has also been studied. The review by Herring et al. (1985) shows that apart from the marked increase in the fluoride concentration in calcium oxalate stones at increased fluoride intake levels, the results are contradictory. Some study groups found that fluoride in the drinking-water promotes the formation of renal calculi in laboratory animals. In contrast, other groups, including Herring et al., observed an inhibitory effect of fluoride (Herring et al., 1985).

Effects on nephritic patients

Many publications have drawn attention to the increased risk of fluoride toxicity to nephritic patients. A review of the available data is provided

by Life Systems Inc. (1985) and others. Recent publications reporting this increased sensitivity are the ones by Ligny et al. (1984), Boivin et al. (1986) and Schmidt and Leuschke (1986). In the case of chronic renal failure, there is a smaller margin of safety regarding the occurrence of skeletal fluorosis. This is caused by an increased fluoride retention due to a decreased excretion in the urine. Apparently, only Spencer et al. (1980) have tried to quantify this effect. They carried out a comparative study of the fluoride balance in two groups of 8 persons, one suffering from chronic renal failure, while the other group consisted of persons having a normal function of the kidneys. The daily intake of fluoride via drinking-water and food varied from 3.5 to 5.3 mg. The average retention of this amount in healthy persons and nephritic patients was 20% and 65%, respectively (Spencer et al., 1980). On the basis of these findings it can be concluded that persons with renal failure reach the same fluoride retention as healthy persons at oral intake levels which are a factor $65/20$ (3.25) lower. The literature consulted did not provide information on how many persons are at-risk. It has been pointed out that in the Western countries there are large numbers of children and adults with some kind of renal malfunction; the exact size of the group is not given (Gezondheidsraad, 1981). A complicating factor in this matter is that the fluoride excretion probably does not change to the same degree in the various kinds of renal dysfunctions from which one can suffer (EPA, 1980; Life Systems Inc., 1985).

Effects on human beings living in the vicinity of fluoride emitting industries

Various studies have been focussed on the detection of effects in children living in the immediate vicinity of fluoride emitting industries. This concerns industries in the Soviet Union, Czechoslovakia, the United Kingdom, Morocco, the United States, Switzerland and Japan. These studies have been summarized and evaluated by Eikmann et al. (1984). The results varied considerably. Some authors found increases in the frequency of effects, for example eye irritation, colds, inflammation of the throat and dental and skeletal fluorosis. In other studies similar findings were not made. Most study groups observed an increased excretion of fluoride in the urine. As a rule the fluoride concentrations prevalent in the industrial area is not given, except in two Soviet-Russian studies. One of these studies reports extremely high concentrations in the vicinity of a

superphosphate producing factory (440 mg.m^{-3} at a distance of 400 meters), concentrations which caused skeletal fluorosis in school children (Eikmann et al., 1984). In the review by Gezondheidsraad (1981) a 1960 study is discussed; this study is conducted in the vicinity of another superphosphate producing factory in the Soviet Union. The fluoride concentration measured there was $98 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$ at a 5 km distance from the factory up to $485 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$ at a distance of 500 m from the factory. It is not clear whether these concentrations refer to total-fluoride or only to gaseous fluoride. A group of 1,375 children was examined and compared to a control group of 678 children. In the group exposed, the frequency of the following adverse effects was higher: catarrhal changes of the upper respiratory tract, swelling of the lymph nodes and lung abnormalities (scored on the basis of X-ray examination of the thorax). The frequency of these effects was clearly correlated with the period of residence in the contaminated areas. The influence of other pollutants present in these areas (such as SO_2 and H_2SO_4) could not be indicated by the investigator in question (Gezondheidsraad, 1981).

In The Netherlands, Biersteker et al. (1976) have studied the (effects of) exposure of children to fluorides in the vicinity of two important sources. The fluoride concentrations in the urine were not significantly higher in the vicinity (distance 3-5 km) of the fluoride emitting industries than at a 14-16 km distance of the sources. This indicates that there is no significantly increased intake. Unwashed vegetables, grown at distances up to 5 km, contained 11 to 146 mg F.kg^{-1} dry weight (corresponding to 1 to 15 mg.kg^{-1} fresh weight). The fluoride concentrations in unwashed vegetables appeared to decrease with distance to the sources. Washing the vegetables (endive, lettuce and sprouts) resulted in a considerable reduction ($\geq 75\%$) of the fluoride concentration measured. No further reduction took place when the vegetables were cooked (Biersteker et al., 1976). A second study conducted in The Netherlands concerned a hydrogen fluoride emitting factory having an estimated emission of 12-15 kg HF per hour; this study was conducted in 1978. The concentrations of gaseous fluorides in the vicinity of the factory (reported as 4-hour averages) varied from 3 to $16 \text{ }\mu\text{g F.m}^{-3}$. Lung function tests carried out on 20 school children did not reveal any deviations compared to the controls. In the past, relatively many people living in the vicinity of this factory had respiratory complaints, compared to people living in a control village, but the authors are not certain whether the exposure to HF is involved or not. Kale grown in the polluted area contained relatively high fluoride concentrations: the levels measured varied from 8 to 90 mg F.kg^{-1} dry weight (corresponding to 1 to 13

mg F.kg⁻¹ fresh weight). Washing the kale did not result in removal of most of the fluoride. Consumption of the kale resulted in increased fluoride levels in the urine (Biersteker and Boleij, 1986).

In conclusion, it appears that the data available with regard to exposure in The Netherlands do not indicate harmful effects on human beings living in the vicinity of industrial fluoride sources. In a Soviet-Russian study, increased frequencies of a number of adverse effects were observed among children at fluoride concentrations varying from 98 to 485 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

1.3.3 Conclusions with regard to effects on human beings

The acute toxicity of gaseous inorganic fluorides to human beings has been studied to a limited extent only. Only for HF some experimental data are available, providing information on the dose-effect relationship for the irritating effect after inhalation. Exposure for a few minutes to HF concentrations of 14 mg.m^{-3} and higher is described by the test subjects as intolerable. Exposure to 2.1 mg.m^{-3} for a few minutes is likely to result in slight irritation. More extensive tests with longer single exposure periods and lower test concentrations are not available. The most sensitive acute effect reported is that on the dark adaption of the eye, observed at 30 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Adequate human studies on the effects at long-term inhalatory exposure are not available, so, an assessment of a no-effect level or limit value in air can not be made. The following findings give some indication on the lowest effect concentrations:

- 500 $\mu\text{g.m}^{-3}$ total-fluoride (200 $\mu\text{g.m}^{-3}$ gaseous and 300 $\mu\text{g.m}^{-3}$ particulate fluoride) affected the lung function at occupational exposure. Because of the simultaneous presence of other pollutants such as carbon monoxide and sulfur dioxide, these concentrations only have an indicative value.
- fluoride concentrations of 98 to 485 $\mu\text{g.m}^{-3}$ resulted in increased frequencies of adverse effects on the lungs in children living in the vicinity of a superphosphate producing factory. It is not clear whether these concentrations refer to gaseous or to total fluoride.
- at concentrations of gaseous fluorides varying from 3 to 16 $\mu\text{g F.m}^{-3}$, the lung function of children living in the vicinity of an HF emitting factory was normal.

At oral exposure, water-soluble fluoride salts are more toxic than less soluble ones. For soluble fluorides, oral doses of 1 to 10 mg F.kg⁻¹ body weight are given as resulting in the onset of symptoms.

A large number of human studies indicates that fluoride in drinking-water prevents dental caries, particularly in children, at concentrations of 0.5 mg.l⁻¹ and higher. Concentrations of 1.5-2 mg.l⁻¹ and higher may result in clearly visible dental fluorosis. The contribution of fluoride in food to the effects on the teeth is poorly understood. On the basis of these studies, a fluoride concentration in drinking-water of about 1 mg.l⁻¹ would appear to be most favourable in The Netherlands (taking into account its temperate climate). At this concentration the protective effect with regard to dental caries is sufficient and the occurrence of dental fluorosis will remain within acceptable limits. A concentration in drinking-water of 1.5-2 mg.l⁻¹ appears to be the maximum acceptable concentration with respect to the occurrence of dental fluorosis. High oral intake of fluoride may also result in skeletal fluorosis. The available human studies indicate that a total daily intake (from food and drinking-water) up to 5 mg does not result in skeletal fluorosis, at long-term exposure. Therefore such an intake is regarded as the maximum acceptable one with respect to this effect, in the case of lifelong exposure.

Persons with chronic renal failures constitute a possible group at-risk with respect to the occurrence of skeletal fluorosis, because of an increased fluoride retention after oral intake. Based on the results of one study, in which the difference in retention between nephritic patients and healthy persons was quantified (average retention: 65% and 20%, respectively), a total daily intake of about 1.5 mg appears to be the maximum acceptable intake for nephritic patients. In view of the limitations of this comparative study and of the individual differences in retention and sensitivity, this figure must only be regarded as an indication.

The results of the numerous available epidemiological studies on carcinogenicity and teratogenicity provide no evidence that such effects may be due to fluoride. There is insufficient evidence for an effect on the thyroid gland in human beings.

1.4 FINAL CONCLUSIONS

1. The available toxicity data from animal experiments only provide a highly fragmentary picture of the dose-effect relationship for the toxic action, oral and inhalatory, of inorganic fluorides. For the effects on the thyroid gland and the kidneys found in laboratory animals, no evidence or insufficient evidence was found in human studies.
2. The available carcinogenicity data are too limited for an evaluation of the carcinogenic potency of fluorides in laboratory animals.
3. Mutagenicity studies, mainly carried out with NaF, show that genetic damage can occur in in vitro systems in the case of high, cytotoxic concentrations; all in vivo studies were negative.
4. The results of epidemiological research, in the general population as well as in occupationally exposed persons, provide no indication that fluoride is carcinogenic to human beings.
5. The protective action of fluoride in drinking-water with regard to dental caries occurs at concentrations of 0.5 mg F.l^{-1} and higher. Taking into account the temperate climate, a concentration in the drinking-water of about 1 mg F.l^{-1} appears to be the optimum concentration for The Netherlands; a concentration of $1.5\text{-}2 \text{ mg F.l}^{-1}$ appears to be the maximum acceptable concentration.

At a relatively high oral fluoride intake, skeletal fluorosis may also occur. The available human studies show that at long-term exposure skeletal fluorosis does not occur at total daily intake levels, from drinking-water and food, up to 5 mg. Therefore, this is regarded as the maximum acceptable quantity with respect to this effect, in the case of lifelong exposure.

Nephritic patients constitute a possible group at-risk with respect to the occurrence of skeletal fluorosis because of an increased fluoride retention after oral intake. Based on this difference in retention (which has been quantified in one limited study only) a total daily intake of about 1.5 mg appears to be the maximum acceptable intake for persons with chronic renal failure. However, in view of individual differences in retention and sensitivity, this figure must only be regarded as indicative.

6. Gaseous fluorides in particular affect the lung function. Data are insufficient to assess a limit value in air. Limited studies on children after long-term exposure did, however, yield an indication. Whereas at fluoride concentrations of $98 \mu\text{g.m}^{-3}$ and higher (measured fraction

unknown) effects on the lungs were found, the lung function was found to be normal at concentrations of 3 to 16 $\mu\text{g F}\cdot\text{m}^{-3}$ (gaseous fluorides).

7. With respect to short-term exposure to atmospheric fluoride, dark adaption of the eye in human beings appears to be the most sensitive criterion: this effect was found to be still present at a concentration of 30 $\mu\text{g HF}\cdot\text{m}^{-3}$.

2 ECOTOXICITY

Publications on this subject were obtained by means of online literature search. Additional sources with regard to publications on aquatic organisms were the annual literature reviews of the (U.S.) Water Pollution Control Federation (Anon, 1972-1987).

Only a minor part of literature on fluorine and fluorides deals with the impact on wildlife organisms living in their natural environment. Some data on accumulation in and toxicity to both aquatic and terrestrial organisms have been reviewed by Groth III (1975a,b), Rose and Marier (1977), Drury et al. (1980) and WHO (1984). Becker and Thatcher (1973) reviewed some data on toxicity to aquatic organisms.

According to Groth III (1975a) fluoride fits most of the criteria for potentially important pollutants as set by the American National Research Council, for example because it is widespread, persistent and highly reactive, and because it is accumulated by a great many organisms, even at relatively low environmental concentrations.

Unless otherwise stated, all following concentrations are nominal (introduced) total-fluoride concentrations.

In toxicity studies by Fieser et al. (1986) measured (ionic) fluoride concentrations were $\geq 80\%$ of the nominal total fluoride concentrations; in these studies the hardness of the test waters ranged from 102 to 182 mg.l^{-1} (as CaCO_3) and the nominal total fluoride levels from 25 to 450 mg.l^{-1} .

In toxicity studies by Pimentel and Bulkley (1983) nominal and measured fluoride concentrations in solution (total-fluoride, measured with an fluoride-specific probe after treatment of the water samples with total ionic strength adjustment buffer) were similar in test waters with a hardness up to 182 mg.l^{-1} (as CaCO_3) and nominal fluoride concentrations from 10 to 320 mg.l^{-1} . In test waters with a hardness of 385 mg.l^{-1} (as CaCO_3) fluoride began to precipitate out, probably as CaF_2 , resulting in measured concentrations which were 10% to 30% of the aforementioned nominal fluoride concentrations.

2.1 AQUATIC ORGANISMS

2.1.1 Accumulation and food chain transfer

Freshwater organisms

In fish fluoride uptake occurs both in soft tissues and bone. As in other vertebrates, a higher level is found in osseous tissues than in muscles. The concentration in osseous tissues and/or whole body has been found to be correlated with both the fluoride concentration in the exposure medium and the duration of the exposure; the concentration in muscles showed a variability which may be due in part to the presence of skeletal fragments (Neuhold and Sigler, 1960; Sigler and Neuhold, 1972; Pillai and Mane, 1985). According to data reported by Suga et al. (1986) the fluoride concentration of teeth (enameloid, dentin) and bones is related to the phylogeny of teleost fishes rather than to the (background) fluoride concentration in the water, because no significant differences were found among freshwater and marine species.

Bone fluoride contents of the grass carp Ctenopharyngodon idellus exposed to 15 mg.l^{-1} were up to 300 times higher than those found in controls (Zhang and Zhang, 1982, abstract).

In the American crayfish Orconectes limosus (crustaceans) collected from waters with indigeneous fluoride levels of $7\text{-}14 \text{ mg.l}^{-1}$, fluoride was also accumulated primarily in skeletal tissues (the exoskeleton). The bioconcentration factors (BCF - concentration in the organism : concentration in the water) on the basis of whole body content were below unity, so fluoride is accumulated but not concentrated by this species (bioaccumulation: level in organism is increasing with increasing environmental level, but the BCF is below unity; bioconcentration: BCF is exceeding unity). In a laboratory study with the mollusc Lymnaea peregra a maximum BCF of 7.5 was found (soft tissue, on a wet weight basis) after exposure for 2 days to 50 mg.l^{-1} (Chaisemartin, 1985). Fish (Catla catla) exposed for 4 days to an effluent containing 4, 7, or 13 mg.l^{-1} contained 3, 4 and 9 times more fluoride than control fish, respectively, on the basis of dry weights. BCF-values on the basis of dry weights were similar: 53-58 (Pillai and Mane, 1985). BCF-values (on the basis of wet weights) for brown trout Salmo trutta were ≤ 2 after exposure for 1 week to 5, 10 or 20

mg F.l⁻¹ (using NaF), respectively (Wright, 1977). It is not clear whether or not equilibrium levels were reached in these accumulation studies.

From bioaccumulation studies with 5 algal and 1 macrophyte species (exposed to 50 and 10 mg.l⁻¹, respectively) it appears that fluoride is not or hardly concentrated above background levels; the highest bioconcentration factor (7.5) was found for the macrophyte Ranunculus aquatilis, at equilibrium, on a wet weight basis. The equilibrium values were reached after about 2 days of exposure (Chaisemartin, 1985; Hekman et al., 1984). Other studies indicate that plants accumulate fluoride especially at high water levels (> 10 mg.l⁻¹) (Groth III, 1975b).

In "single-species" bioaccumulation studies with organisms of three trophic levels: R. aquatilis, a macrophyte, L. peregra, a herbivore and O. limosus, a predator, all three organisms accumulated fluoride from the water, which contained elevated fluoride levels (10 or 50 mg.l⁻¹). Concentrations in the organisms increased with increasing temperature. The concentration in R. aquatilis reached about the maximum value after 2 days of exposure, whereas the concentration in O. limosus was still increasing after 11 days of exposure, at a concentration of 10 mg.l⁻¹ (Chaisemartin, 1985).

In studies with L. peregra and O. Limosus these species also accumulated a part of the fluoride content of their experimentally contaminated food but from this study it cannot be concluded whether or not biomagnification - cumulative accumulation along the food chain, resulting in higher concentrations at higher trophic levels - occurs (Chaisemartin, 1985).

After a rearing period of 3 months daphnids contained similar amounts of fluoride as their algal food, so no biomagnification occurred. The concentration in both algae and daphnids was 500 to 700 times higher (on a dry weight basis) than the water level of 0.02 mg.l⁻¹ in which the organisms were kept (Cowgill, 1976).

The fluoride content of skinless filets of rainbow trout S. gairdneri fed a diet containing 2,500 mg F.kg⁻¹ was similar than that of trouts fed a diet containing 45 mg F.kg⁻¹: 2.7 and 2.1 mg.kg⁻¹ wet weight, respectively. Filets with skin of trouts fed the high fluoride diet contained 9.6 mg.kg⁻¹ wet weight. The fluoride content of the skeletons was much higher: 2,700 and 250 mg.kg⁻¹ at the high and low fluoride diet, respectively (Tiews et al., 1982).

According to a statement by Groth III (1975b) "invertebrates and possibly plants can accumulate significant body burdens of fluoride at relatively low (1 to 2 mg.l⁻¹) levels in the water, and fluoride is probably being

magnified along aquatic food chains". However, no concrete data are presented to support this statement.

Marine organisms

A number of animals accumulates a high amount of fluoride at elevated environmental concentrations. For example, in accumulation studies with the blue crab Callinectes sapidus significantly increased concentrations in different tissues were found at exposure to 8 to 400 mg.l^{-1} . The highest fluoride concentrations (on a dry weight basis) were always found in the exoskeleton or the gills and the lowest in muscles. After exposure for 30 days to concentrations of 0.5-2, 8, 32 or 128 mg.l^{-1} concentrations in the exoskeleton and muscle were 250, 850, 1050 and 3300 mg.kg^{-1} d.w. and 10, 20, 35 and 120 mg.kg^{-1} d.w., respectively. The state of equilibrium was not yet reached in this period. When the crabs were placed subsequently in fluoride-free water for 20 days the accumulated fluoride was rapidly released: in the 8 mg.l^{-1} exposure group the levels in exoskeleton and muscle had returned to background levels; in the 32 mg.l^{-1} exposure group 30% to 40% of the accumulated fluoride was released from these tissues; in the 128 mg.l^{-1} group 40% and 80% of the accumulated fluoride was released from the exoskeleton and muscle, respectively. After a 13-w exposure to 20, 100 or 400 mg.l^{-1} muscle fluoride concentrations of about 12.5, 75 and 150 mg.kg^{-1} wet weight were found, while that of controls was about 2.5 mg.kg^{-1} . For muscle (and gills) the state of equilibrium was reached within this period; the concentration in exoskeleton and hepatopancreas was still increasing (Moore, 1971). A comparable result was found in a 12-w accumulation study with the shore crab Carcinus maenas: muscle fluoride concentrations were about 10 and 20 mg.kg^{-1} (wet weight) after exposure to 10 and 30 mg.l^{-1} , respectively, while higher levels were found in gills, gut and, especially, exoskeleton (Wright and Davison, 1975).

In an estuarine model ecosystem algae (Cladophora sp.) and eel grass Zostera capensis did not accumulate more fluoride when exposed for 10 weeks to a water concentration of 52 mg.l^{-1} compared with exposure to a background concentration of 1 mg.l^{-1} (Hemens and Warwick, 1972).

Analyses of both invertebrates (crustaceans) and vertebrates (fish) collected from sites with background or slightly elevated fluoride concentrations (1.3 to 3.2 mg.l^{-1}) showed that fluoride is largely accumulated in skeletal structures. With the exception of fish skin, there is little accumulation of fluoride in soft, edible tissues (Wright and

Davison, 1975). The concentration of fluoride in skeletal tissues compared with that in non-skeletal tissues, especially muscles, of aquatic animals (crustaceans, fish) has also been reported by several other authors (e.g. Milhaud et al., 1981; Szewielow, 1981; McClurg, 1984). Data on fluoride levels in marine organisms collected at sites with background or slightly elevated fluoride concentrations are also reported by Wright and Davison (1974), Barbaro et al. (1978, 1981) and Szewielow (1981).

After a 9-w exposure to 60 mg.l^{-1} the shell of the gastropod Haliotis tuberculata contained about 8 times more fluoride than the soft tissues (on a dry weight basis). At this time the equilibrium state was not yet reached. The soft tissues of the edible mussel Mytilus edulis exposed for 4 weeks to up to $133 \text{ mg NaF.l}^{-1}$ (60 mg F.l^{-1}) contained similar amounts of fluoride compared with the control ones, but after exposure for 3 weeks to $250 \text{ mg CaF}_2.\text{l}^{-1}$ (125 mg F.l^{-1}) or to the industrial waste "phosphogypsum" ($1,000 \text{ mg.l}^{-1}$, corresponding with an actual fluoride concentration of 5 mg F.l^{-1}) the soft tissues of the exposed mussels contained 400 and 115 times more fluoride than the control ones. The resulting concentrations in the soft tissues were 220 and 760 mg.kg^{-1} dry weight, respectively. Particles of both NaF and CaF_2 are stored in the digestive cells and in the amoebocytes (Martin et al., 1985).

After a 10-w exposure to 52 mg.l^{-1} in an experimental ecosystem the omnivorous fish Mugil cephalus contained 2.5 to 5.5 times more fluoride (on ash weight basis; whole body content) than the crustaceans (Penaeus indicus, Palaemon pacificus, Tylodiplax blephariskios) in this system, indicating a slight but negligible potency of biomagnification. The levels in crustaceans and fish were 8-29 and 55 times higher than those in controls exposed to a background fluoride level, respectively. BCF-values on the basis of ash weights were 27-62 and 149 for crustaceans and fish, respectively (Hemens and Warwick, 1972). In two other experiments with this experimental ecosystem (using the same species with exception of P. pacificus) BCF-values on the basis of ash weights were in the range from 70 to 280 and 135-345 for crustaceans and fish, respectively, at exposure for 10 or 16 weeks to an average fluoride concentration of 5.8 mg.l^{-1} . The levels in both crustaceans and fish were only 1.9 to 3.7 times higher than those in controls exposed to background concentration of about 1 mg.l^{-1} . In these two experiments whole body fluoride contents of the fish species were 0.5 to 3.5 times those in the crustacean species (Hemens et al., 1975).

In a bioaccumulation study in which P. indicus was exposed to 11 mg.l^{-1} for 3.5 weeks the level in exposed organisms was 3 times higher compared with that in control ones and the "whole body" BCF on the basis of the ash weight was 136 (McClurg, 1984). These results are in agreement with those of Hemens and Warwick (1972) and Hemens et al. (1975) for this species.

2.1.2 Toxicity

Introduction

In most toxicity tests sodium fluoride (NaF) has been used as test substance. This salt is readily soluble in (fresh) waters with low ionic strength, but its solubility strongly decreases with increasing salinity; the solubility limit in seawater with 15 o/oo and 30 o/oo salinity is about 200 and 100 mg.l⁻¹, respectively. In hard freshwaters the insoluble calcium fluoride precipitates from solution at relatively high fluoride levels. Tests with other fluoride compounds are listed separately. In establishing "safe" levels of fluoride in fresh and sea water only the bold-faced data on sodium fluoride listed in the tables 2.1 to 2.4 have been used.

Factors influencing fluoride toxicity

The toxicity of fluoride may be influenced by both biotic factors (developmental stage, physiological state, size) and abiotic factors like calcium- and chloride-content, temperature and pH (e.g. Sigler and Neuhold, 1972; Groth, 1975b; Dave, 1984). Some examples will be given below (For more details, see Table 2.1 and Table 2.2)

The survival time of common carp Cyprinus carpio increased with increasing size (10 -> 33 cm) when exposed to lethal concentrations. Eggs and yolk-sac fry of rainbow trout Salmo gairdneri were found to be less sensitive than fish of 10-20 cm length (Neuhold and Sigler, 1960). The 96-hr LC50 for the mollusc Lymnaea peregra was above 50 mg.l⁻¹ at 7 °C and 16 °C; at 24 °C this value was 9 and 20 mg.l⁻¹ for animals collected from an unpolluted and polluted area, respectively (Chaisemartin, 1985). For rainbow trout S. gairdneri (Angelovic et al., 1961) and the crustacean Daphnia magna (Fieser et al., 1986) the LC50 was also decreasing with increasing temperature (range 7 - 18 °C and 15 - 25 °C for trout and waterflea, respectively) but the differences between the LC50 at the lowest temperature tested and that at the highest temperature tested were within a factor of 2. For the crustacean Ceriodaphnia dubia also an inverse relationship between acute LC50-values and temperature was reported, but no further details are available (Fieser, 1985; abstract).

At a high fluoride level (500 mg.l⁻¹) the survival time of mosquitofish Gambusia affinis was shorter at a higher level of sodium chloride (Neuhold

and Sigler, 1960). However, at lower fluoride concentrations (up to 25 mg.l⁻¹) less mortality was found for S. gairdneri with increasing chloride concentration (0, 3, and 9 mg.l⁻¹, respectively). Pre-exposure of S. gairdneri to 34 mg Cl⁻.l⁻¹ also decreased the mortality at a given fluoride level: the 72-hr LC50-values were 6 and 22 mg.l⁻¹ for fish which were not pre-exposed and which were pre-exposed to chloride, respectively (Neuhold and Sigler, 1962).

The toxicity of fluoride decreases with increasing hardness. For example, the 48-hr LC50 for the crustaceans D. magna and C. dubia increased about three-fold when the hardness was increased from 69 to 292 mg.l⁻¹, as CaCO₃; the influence on the MATC (Maximum-Acceptable-Toxicant-Concentration, derived from life-cycle tests with these animals) appears to be slightly smaller (Fieser, 1985; abstract). For fish (Pimephales promelas, S. gairdneri, Gasterosteus aculeatus) the acute toxicity also decreased with increasing hardness, but the 96-hr LC50-values for each species in "soft" and "hard" water, respectively, were within a factor of 4 (Pimentel and Bulkley, 1983; Fieser, 1985, abstract; Smith et al., 1985). A quantitatively greater influence of the hardness on toxicity has been found by Herbert and Shurben (1964) for S. gairdneri, with regard to the

No-Observed-Lethal-Concentration: at a hardness of 12 mg.l⁻¹ (as CaCO₃) the 21-d NOLC was below 4 mg.l⁻¹, while at a hardness of 45 and 320 mg.l⁻¹ (as CaCO₃) this value was found to be 75 and 100 mg.l⁻¹, respectively. From the aforementioned data (for details see Table 2.1 and Table 2.2) it appears that the inverse relationship between hardness and toxicity is at the maximum in relatively soft waters, with a hardness up to about 50 mg.l⁻¹, as CaCO₃.

In rainbow trout the toxic action of dietary fluoride was found to be reduced by calcium supplementation of the diet (Landy and Krook, 1986; abstract). This is in agreement with data on mammals.

Freshwater organisms - short-term (Table 2.1)

Sodium fluoride

"Single-species" tests with sodium fluoride have resulted in 48-96 hr L(E)C50-values ranging from 43 to 460 mg.l⁻¹.

In an artificial culture medium the rate of nitrification by bacteria, isolated from effluent of a waste water treatment plant, was decreasing with increasing fluoride concentrations (10 to 1,000 mg.l⁻¹) at 12-h exposure. Inhibition rates of about 15%, 25% and 40% were found at

concentrations of 200, 400 and 800 mg.l^{-1} , respectively (Beg et al., 1982). At fluoride levels of 150 to 800 mg.l^{-1} a synergistic action with both arsenic and chromium at relatively low concentrations was found with regard to inhibition of nitrification; at higher arsenic and chromium concentrations an antagonistic action with fluorine was found (Beg and Atiqullah, 1983). No effect on bacterial sewage digestion and survival was found at 0.5-5 mg.l^{-1} and up to 360 mg.l^{-1} , respectively (Grune and Sload, 1955; Vajdic, 1966, both cited by Groth III, 1975a).

Other fluorides

With ammonium fluoride (NH_4F) and disodium hexafluorosilicate (Na_2SiF_6) acute LC50-values of 177 and 39 mg.l^{-1} have been reported, respectively. These values are in the same range as those from tests with sodium fluoride.

Much lower L(E)C50-values (2.7-5.4 mg.l^{-1}) have been found with cryolite (Na_3AlF_6) or effluent from fluorine industry, probably due to the presence of aluminium or of other substances, respectively.

Miscellaneous

With ammonium fluoride, potassium fluoride and sodium fluoride 96-hr LC50-values for mixed cultures of 3 fish species (Hypophthalmichthys molitrix, Ctenopharyngodon idellus, Cyprinus carpio) were reported to be 0.8, 3.1 and 5.3 mg.l^{-1} , respectively, much lower than other acute LC50-values with these substances. No other data on these tests - "materials and methods" - are available (Zhang and Zhang, 1982, abstract).

The retardation in development of frog Rana pipiens eggs at hatching (premature hatching) and shorter hatching time in well water (hardness 265 mg.l^{-1} , as CaCO_3) compared with both pond and distilled water (hardness < 1 mg.l^{-1} , as CaCO_3) has been ascribed to the indigenous fluorine concentration of 1 mg.l^{-1} in the well water. Additional experiments showed that concentrations of 2 and 4 mg.l^{-1} produced retardation of development in distilled and well water, respectively. In pond water a higher concentration (30 mg.l^{-1}) was needed to produce this effect (Cameron, 1940).

Growth of the green alga Chlorella sp showed a 37% reduction at 2 mg.l^{-1} (Smith and Woodson, 1965, cited by Groth III, 1975b). The primary literature source is not available, so the test substance used is not known. For common duckweed Lemna minor a 96-hr EC50 > 60 mg.l^{-1} (E - reduction of frond increase) has been reported in a plant nutrient medium. The test substance used is not given (Wang, 1986). In another study with

duckweeds an EC50 (E = reduction of frond multiplication rate) of about 190 mg.l⁻¹ was found for Spirodela oligorrhiza with NaF in the nutrient medium; L. minor was less sensitive. The exposure time used in this study is not given. Both duckweed species were much more sensitive to sodium fluoroacetate ("Compound 1080") resulting in EC50-values of about 1 mg.l⁻¹ (Lien et al., 1980).

Freshwater organisms - long-term (Table 2.2)

Sodium fluoride

With exception of a temporary decrease in doubling rate of Synechococcus leopoliensis, the growth of 6 species of algae (unicellular cultures) was not affected at 50 mg.l⁻¹ when exposed from mid-logarithmic growth phase until growth reached a plateau (Hekman et al., 1984). Crustaceans were found to be more sensitive (Dave, 1984; Fieser, 1985, abstract; Fieser et al., 1986). The lowest No-Observed-Effect-Concentration, 3.7 mg.l⁻¹, was reported for D. magna in hard (H = 250 mg.l⁻¹, as CaCO₃) reconstituted water. This value is based on adverse effects on growth and reproduction in a 3-w life-cycle test; in a number of lower concentrations a stimulation of both reproduction and growth was found. High mortality not related to fluoride was found in many test groups at termination, for example 45% in the control group, but this parameter is less sensitive than reproduction and growth (Dave, 1984). Another 3-w life-cycle test with this species in hard water (H = 180 mg.l⁻¹, as CaCO₃) resulted in a NOEC of 26 mg.l⁻¹ (Fieser et al., 1986).

NOEC-values resulting from life-cycle tests or early-life-stage tests conducted with fish are not available.

Fieser (1985, abstract) reported MATC-values of 26 -> 48 and 10 -> 26 mg.l⁻¹ (at a water hardness of 69 -> 292 mg.l⁻¹, as CaCO₃) for the crustaceans D. magna and C. dubia, respectively, in life-cycle tests. The Maximum-Acceptable-Toxicant-Concentration is the theoretical threshold concentration with regard to toxicity, expressed as the geometric mean of the highest concentration without significant effect (NOEC) and the lowest concentration with a significant effect (EC), or as the range between these two concentrations. Compared with the available NOEC- and MATC-values, in some experiments relatively low concentrations: from 2.3 to 8.5 mg.l⁻¹ were found to be lethal to rainbow trout S. gairdneri after an exposure of 10-20 days; these tests have been conducted in very soft, cation exchanged, water (H < 20 mg.l⁻¹, as CaCO₃). For the fish Channa punctatus a 3-w LC100 of 4.5

mg.l⁻¹ was reported; details on the test water used and other data on the experimental design are not given (Chitra and Ramana Rao, 1984).

The lowest effect-concentration: 0.45 mg.l⁻¹, has been reported by Kuusisto and Telkka (1961). Exposure of Rana temporaria tadpoles for 2 months to this fluoride concentration in C-filtered tap water resulted in histological changes in the thyroid and delayed metamorphosis.

Freshwater organisms - additional data

Delayed hatching (7-10 days) has been reported for "trout" eggs at 1.5 mg.l⁻¹ (Ellis et al., 1948; cited by Groth III, 1975a). The primary literature source is not available, so data on the test substance used and "materials and methods" are not available.

Exposure of common carp C. carpio to NH₄F, KF or NaF at fluoride concentrations $\geq$ 36 mg.l⁻¹ induced the formation of micronuclei in erythrocytes. NH₄F and KF also induced amitosis in the cell. These fluorides also caused a decrease in cholinesterase activity in fish; 10 mg NH₄F.l⁻¹ (5.1 mg F.l⁻¹) caused 20% inhibition. When eggs of the grass carp C. idellus were hatched and young fish were kept at 15 mg.l⁻¹ (test substance not specified), teratogenicity was found (Zhang and Zhang, 1982, abstract).

Marine organisms - short-term (Table 2.3)

With sodium fluoride 96-120 hr LC50-values are ranging from 10.5 to 500 mg.l⁻¹. At the highest values these concentrations are similar to the solubility limit in sea water or this limit is exceeded.

In tests with ammonium fluoride and disodium hexafluorosilicate 96-hr LC50-values of 35 and 97 mg.l⁻¹ were found, respectively.

Marine organisms - long-term (Table 2.4)

Sodium fluoride

NOEC-values for 12 species of algae (unicellular cultures) are $\geq$ 50 mg.l⁻¹ (Oliveira et al., 1978; Antia and Cheng, 1975; Antia and Klut, 1981). For most of these species the NOEC is similar to, or exceeding the solubility limit in sea water. The species Pavlova lutheri and Amphidinium carteri showed normal growth at second exposure to concentrations which were

inhibitory at first exposure (100 and 200 mg.l^{-1} , respectively) illustrating that these fluoride levels were not lethal but rather caused inhibition of cell division and that adaptation is possible (Antia and Klut, 1981). For 2 species of molluscs and one species of crustaceans NOEC-values of 60 and 11 mg.l^{-1} were found, respectively (Martin et al., 1985; McClurg, 1984).

Only two life-cycle tests, for mixed cultures of the amphipods (crustaceans) Grandidierella lutosa and G. lignorum, are available. These tests - using an experimental (micro-)ecosystem - resulted in 5-w and 13-w NOEC-values of 5.5 and 4.1 mg.l^{-1} , respectively. The full life cycle for these animals is about 4 weeks (Connell and Airey, 1979, 1982). See also "experimental ecosystems"

No other NOEC-values resulting from life-cycle tests or early-life-stage tests are available.

In tests resulting in NOLC- or LE(C)-values the lowest effect-concentration was found to be 5 mg.l^{-1} ; this concentration significantly inhibited the growth of brine shrimp Artemia salina after 12 days of exposure (Pankhurst et al., 1980). The lowest No-Observed-Lethal-Concentration: 2.4 mg.l^{-1} was found in a 6-w study with the mussel M. edulis (Wright and Davison, 1975).

Experimental ecosystems

Two tests, using mixed cultures of the burrowing amphipods G. lutosa and G. lignorum together with other invertebrates (other crustaceans, turbellarians, nematoda, polychaetes) in a seawater-sediment system, resulted in 5-w and 13-w NOEC-values of 5.5 and 4.1 mg.l^{-1} , respectively. The amphipods were more sensitive than the other organisms. In the test resulting in the value of 5.5 mg.l^{-1} the test substance used is not specified, but because of the similarities between the two tests it was probably also sodium fluoride or another well soluble fluoride compound (Connell and Airey, 1979, 1982).

In an outdoor estuarine model ecosystem with mud, eelgrass Zostera capensis, juvenile prawns and shrimps (Penaeus indicus and Palaemon pacificus), the mud crab Tylodiplax blephariskios and the fish Mugil cephalus, exposure to an average concentration of 52 mg.l^{-1} for 10 weeks resulted in increased mortality of the crab and the fish and appeared to affect the reproduction of the shrimp. No other concentrations were used in this test (Hemens and Warwick, 1972). In two other experiments lower fluoride concentrations were tested in this model ecosystem, using the same organisms except P. pacificus. In the first experiment no adverse effect on survival and growth was found at 5.9 mg.l^{-1} after 10 weeks of exposure,

with exception of a significantly reduced growth rate of the smallest of the two size classes of juvenile fish used. In the second experiment no adverse effects on survival and growth were found at 5.7 mg.l^{-1} after 16 weeks of exposure, with exception of some mortality (16%; statistically not significant) among the exposed fish. In both experiments no other concentrations were used (Hemens et al., 1975).

Other fluorides

No histological abnormalities were found in mussels (*M. edulis*) exposed for 3 weeks in sea water with a salinity of 33 o/oo to calcium fluoride (250 mg.l^{-1} nominal, corresponding with a calculated concentration of 125 mg F.l^{-1}) or to the industrial waste "phosphogypsum" ($1,000 \text{ mg.l}^{-1}$ nominal, corresponding with an actual concentration of 5 mg F.l^{-1}), in renewal tests (Martin et al., 1985).

Field data - freshwater and marine organisms

Healthy, growing populations of trout exist in fresh waters with fluoride concentrations up to 14 mg.l^{-1} . No further details, for example on the hardness of the water, are given (Sigler and Neuhold, 1972).

A gradual increase in community density and complexity with increasing distance from a fluoride-effluent discharge was found for marine encrusting organisms. Distribution and abundance were affected at fluoride levels which were "only marginally above background" (no qualitative data are given) (Pankhurst et al., 1980). It is unclear to which extend other effluent parameters like pH were simultaneously affecting these organisms. No plant or animal life was found in a bay influenced by the discharge of effluent containing fluoride, phosphate and nitrate. In this area with sedimentary fluorite, fluoride levels in the sea water ranged from 14 to 43 mg.l^{-1} ; pH-values ranged from 3.2 to 6.7 (Taft and Martin, 1974).

Table 2.1 Short-term toxicity tests - freshwater organisms

Organism	A	Test- type	Test- subst.	Hardness	Exp.- time	Criterion	Result mg F.l ⁻¹	Reference
NaF								
Algae								
Selenastrum capricornutum	-	-	NaF	-	96 hr	L(E)C50	122	LeBlanc, '84 ~
Scenedesmus sp.	-	-	NaF	-	96 hr	L(E)C50	43	Groth III, '75a ~
Crustaceans								
Ceriodaphnia affinis/dubia	-	-	NaF	69 -> 292	48 hr	LC50	120 -> 340	Fieser, '85 (abstract)
Daphnia magna	-	S	NaF	173	48 hr	LC50	153	LeBlanc, '80
Daphnia magna	-	-	NaF	69 -> 292	48 hr	LC50	109 -> 354	Fieser, '85 (abstract)
Daphnia magna	A	S	NaF	169	48 hr	LC50	200-304 α[4]	Fieser et al., '86
Daphnia magna	-	S	NaF	250	48 hr	EC50	97	Dave, '84
Daphnia magna	-	-	NaF	110	48 hr	EC50	227	Anderson, '46
Fish								
Gambusia affinis	-	S	NaF	- [1]	96 hr	LC50	416	Wallen et al., '57
Gasterosteus aculeatus	-	S	NaF	78	96 hr	LC50	340	Smith et al., '85
				146			380	idem
				300			460	idem
Pimephales promelas	-	-	NaF	69 -> 292	96 hr	LC50	124 -> 194	Fieser, '85 (abstract)
Pimephales promelas	-	S	NaF	10-48	96 hr	LC50	315	Smith et al., '85
				92 [2]			180 [2]	idem
				256 [2]			205 [2]	idem
Salmo gairdneri	A	S	NaF	17	96 hr	LC50	51 α,β	Pimentel & Bulkley, '83
				49			128 α,β	idem
				182			140 α,β	idem
				385			183 α,β	idem
Salmo gairdneri	-	S	NaF	23-62	96 hr	LC50	200	Smith et al., '85
Other and unspecified fluorides								
Molluscs								
Lymnaea peregra	-	-	unspecified	-	96 hr	LC50	9-20 [3]	Chaisemartin, '85
Crustaceans								
Daphnia pulex	-	S	Na3AlF6	47	48 hr	EC50	2.7	Sanders and Cope, '66
Simoecephales serrulatus	-	S	Na3AlF6	47	48 hr	EC50	5.4	Sanders and Cope, '66
Fish								
Catla catla	A	S	F-effluent	-	96 hr	LC50	4.8 α	Pillai & Mane, '85
Lepomis macrochirus	-	S	Na2SiF6	55	96 hr	LC50	39	Dawson et al., '77
Pimephales promelas	A	S	NH4F	40-48	96 hr	LC50	177 α	Curtis et al., '79
Salmo gairdneri	-	S	unspecified	4	72 hr	LC50	6	Neuhold & Sigler, '62
Salmo trutta	-	S	unsp.	210-290	48 hr	LC50	125	Woodiwiss & Fretwell, '74

α) Actual (measured) fluoride concentration

β) Based on initial total-fluoride concentrations; water samples were swamped with total ionic strength adjustment buffer and analysed with an Orion fluoride. At the highest hardness fluoride began to precipitate out, probably as CaF₂; recalculation of this value using the measured final concentration in solution resulted in a value of 136 mg.l⁻¹, essentially the same as that at a water hardness of 182 mg.l⁻¹.

[1] Methyl orange alkalinity < 100 ppm.

[2] Hardness strongly reduced due to precipitation; fluoride replenished to restore nominal level.

[3] LC50-value 9 and 20 mg.l⁻¹ at 24 °C, for populations collected from an unpolluted and polluted area, respectively. At 7 °C and 16 °C, LC50-values were above 50 mg.l⁻¹.

[4] LC50-value 200, 251 and 304 mg.l⁻¹ at 25, 20 and 15 °C, respectively; these values are based on measured total-fluoride concentrations. Based on nominal total-fluoride levels these values are 220, 284 and 335 mg.l⁻¹, respectively.

~) Secondary literature source

L(E)C50: Lethal (Effect)-concentration for 50% of the exposed organisms.

Table 2.2 Long-term toxicity tests with NaF as test substance - freshwater organisms

Organism	A	Test- type	Test- water.	Hardness	Exp.- time	Criterion	Result mg F.l ⁻¹	Reference
NOEC- AND MATC-VALUES								
Algae								
Ankistrodesmus braunii	A	S	artificial	-	(E)	NOEC	50	Eekman et al., '84
Cyclotella meneghiniana	A	S	artificial	-	(E)	NOEC	50	idem
Oscillatoria limnetica	A	S	artificial	-	(E)	NOEC	50	idem
Scenedesmus quadricauda	A	S	artificial	-	(E)	NOEC	50	idem
Stephanodiscus minutus	A	S	artificial	-	(E)	NOEC	50	idem
Synechococcus leopoliensis	A	S	artificial	-	(E)=1 w	NOEC	50	idem
Protozoa								
Paramecium caudatum	-	S	distilled	-	2 w	NOEC	370	Wantland, '56
Euglena gracilis + spirogyra	-	S	distilled	-	2 w	NOEC	370	Wantland, '56
Rotifers								
Philodina roseola + Rotifera citrinus	-	S	distilled	-	2 w	NOEC	370	Wantland, '56
Crustaceans								
Daphnia magna (neonates)	-	R	artificial,	250	3 w 1c	NOEC	3.7	Dave, '84
Daphnia magna (neonates)	A	R	artificial	182	3 w 1c	NOEC	26 α	Fieser et al., '86
Daphnia magna	-	-	-	69 -> 292	3 w 1c	MATC	26 -> 48	Fieser, '85 (abstract)
Ceriodaphnia dubia	-	-	-	69 -> 292	1 w 1c	MATC	10 -> 26	Fieser, '85 (abstract)
Amphibians								
Bufo vulgaris (embryos)	-	-	pond	-	3 w	NOEC	54	Kawahara & Kawahara, '71
Rana pipiens (adults)	A	R	distilled	-	4 w	NOEC	5 [3]	Kaplan et al., '64
NOLC- and L(E)C-VALUES								
Fish								
Cyprinus carpio	A	S	cation exchanged	<20	3 w	LC50	75-91 [4]	Neuhold & Sigler, '60
Salmo gairdneri	A	S	cation exchanged	<20				Neuhold & Sigler, '60
eggs					1-2 w	LC50	222-281 [5]	
embros -> yolk-sac fry					5 w	LC50	61-85 [4]	
fish, 10-20 cm					3 w	LC50	2.7-4.7 [4]	
Salmo gairdneri	A	R	lake	12	3 w	LC50	8.5	Herbert & Shurben, '64
	A	R	lake	12	3 w	LC5	4	idem
	A	R	lake/borehole mix	45	3 w	LC100	113 [1]	idem
	A	R	lake/borehole mix	45	3 w	NOLC	75 [1]	idem
	A	R	borehole	320	3 w	LC100	200 [2]	idem
	A	R	borehole	320	3 w	LC90	150 [2]	idem
	A	R	borehole	320	3 w	NOLC	100 [2]	idem
Salmo gairdneri	-	S	cation exch. "soft"					Angelovic et al., '61
7 °C					10 d	LC50	± 4.5	
13 °C					10 d	LC50	± 2.5	
18 °C					10 d	LC50	± 2.3	
Salmo trutta	-	R	municipal	73	10 d	LC50	15	Wright, '77
Amphibians								
Rana pipiens (adults)	A	R	distilled	-	4 w	NOLC	40	Kaplan et al., '64
	A	R	distilled	-	4 w	EC	≤ 5 [3]	idem
						blood picture		
Rana temporaria (tadpoles)	-	S	tap, C-filtered	-	2 mo	EC	≤ 0.45	Kuusisto & Telkka, '61
						hist. changes thyroid; delayed metamorph.		

See next page for footnotes

α) Actual (measured) total-fluoride concentration.

[1] A persistent opalescence was observed after the fluoride was added.

[2] A precipitate was formed after the fluoride was added.

[3] No visible effects on posture and behaviour at 5 mg.l^{-1} , but average number of RBC and WBC was reduced with 15% and 2%, respectively. No further decrease in RBC were found up to 50 mg.l^{-1} , but the decrease in WBC was dose-related.

[4] 95 percent confidence level.

[5] Range.

[E] Exposure from mid-logarithmic growth phase until growth reached a plateau. This period was 1 week for S. leopoliensis; exact exposure times for other species are not reported.

[u] Test substance unspecified.

$\leq$) Value listed is the lowest test concentration, or no other concentrations were used.

LC(50): Lethal concentration (for 50% of the exposed organisms).

EC: Effect-concentration.

NOEC: No-observed-effect-concentration.

NOLC: No-observed-lethal-concentration.

MATC: Maximum-acceptable-toxicant-concentration: the theoretical threshold concentration between the highest concentration without effect (NOEC) and the lowest concentration with effect (EC).

Table 2.3 Short-term toxicity tests - marine organisms

Organism	A	Test- type	Test- subst.	Salinity o/oo	Exp.- time	Criterion	Result mg F.l ⁻¹	Reference
NaF								
Algae								
<i>Skeletonema costatum</i>	-	-	NaF	-	96 hr	L(E)C50	81	LeBlanc, '84 ~
Molluscs								
<i>Perna perna</i>	A	S	NaF	20	120 hr	LC50	± 30	α Hemens & Warwick, '72
Crustaceans								
<i>Mysidopsis bahia</i>	-	-	NaF	-	96 hr	LC50	10.5	LeBlanc, '84 ~
<i>Penaeus indicus</i>	A	S	NaF	35	96 hr	LC50	500	ψ McClurg, '84
<i>Penaeus indicus</i>	-	S	NaF	10,20,28	96 hr	LC50	> 100	Hemens & warwick, '72
<i>Penaeus monodon</i>	-	S	NaF	10,20,28	96 hr	LC50	> 100	Hemens & Warwick, '72
Fish								
<i>Ambassis safga</i>	-	S	NaF	10,20,28	96 hr	LC50	> 100	Hemens & Warwick, '72
<i>Boleophthalmus dussumieri</i>	-	-	NaF	27	96 hr	LC50	120	ψ Shaikh & Hiradhar, '86
<i>Cyprinodon variegatus</i>	-	S	NaF	10-31	96 hr	LC50	> 225	Heitmuller, '81
<i>Mugil cephalus</i>	-	S	NaF	10,20,28	96 hr	LC50	> 100	Hemens & Warwick, '72
<i>Therapon jarbus</i>	-	S	NaF	10,20,28	96 hr	LC50	> 100	Hemens & Warwick, '72
Other Fluorides								
Crustaceans								
<i>Palaemonetes pugio</i>	A	S	NH ₄ F	25	96 hr	LC50	35	α Curtis et al., '79
Fish								
<i>Menidia beryllina</i>	-	S	Na ₂ SiF ₆	-	96 hr	LC50	97	Dawson et al., '77

α) Actual (measured) fluoride concentration.

ψ) Solubility limit of NaF: about 100 mg.l⁻¹ at a salinity of 30 o/oo.

~) Secondary literature source.

LC50: Lethal-concentration for 50% of the exposed organisms.

EC50: Effect-concentration for 50% of the exposed organisms.

Table 2.4 Long-term toxicity tests with NaF as test substance - marine organisms

Organism	A	Test- type	Remark on medium	Salinity o/oo	Exp.- time	Criterion	Result mg F.l ⁻¹	Reference
NOEC-VALUES								
Algae								
Agmenellum quadruplicatum-		S	nutr. enr.	26	2-3 w	NOEC	≥ 100	[1] Oliveira et al., '78
Amphidinium carteri	-	S	nutr. enr.	15	5 w	NOEC	100	[1] Antia & Klut, '81
Amphidinium carteri	-	S	nutr. enr.	26	2-3 w	NOEC	50	[1] Oliveira et al., '78
Bellerophon polymorpha	-	S	nutr. enr.	26	2-3 w	NOEC	≥ 100	[1] Oliveira et al., '78
Chaetoceros gracilis	-	S	nutr. enr.	15	5 w	NOEC	200	[1] Antia & Klut, '81
Chaetoceros gracilis	-	S	nutr. enr.	26	2-3 w	NOEC	≥ 100	[1] Oliveira et al., '78
Chroomonas salina	-	S	nutr. enr.	26	2-3 w	NOEC	≥ 100	[1] Oliveira et al., '78
Dunaliella tertiolecta	-	S	nutr. enr.	15	2 w	NOEC	200	[1] Antia & Klut, '81
Dunaliella tertiolecta	-	S	nutr. enr.	26	2-3 w	NOEC	≥ 100	[1] Oliveira et al., '78
Nannochloris oculata	-	S	nutr. enr.	26	2-3 w	NOEC	≥ 100	[1] Oliveira et al., '78
Nitzschia angularis	-	S	nutr. enr.	26	2-3 w	NOEC	50	[1] Oliveira et al., '78
Pavlova lutheri	-	S	nutr. enr.	15	5 w	NOEC	50	[1] Antia & Klut, '81
Pavlova lutheri	-	S	nutr. enr.	26	2-3 w	NOEC	50	[1] Oliveira et al., '78
Prasinocladus marinus	-	S	nutr. enr.	26	2-3 w	NOEC	≥ 100	[1] Oliveira et al., '78
Rhodomonas lens	-	S	nutr. enr.	26	2-3 w	NOEC	≥ 100	[1] Oliveira et al., '78
Thalassiosira weissflogii-		S	nutr. enr.	15	5 w	NOEC	200	[1] Antia & Klut, '81
Thalassiosira weissflogii-		S	nutr. enr.	26	2-3 w	NOEC	≥ 100	[1] Oliveira et al., '78
Molluscs								
Heliotus tuberculata	-	S	-	33	9 w	NOEC	≥ 60	Martin et al., '85
Mytilus edulis	A	R	-	33	4 w	NOEC	≥ 60	Martin et al., '85
Crustaceans								
Penaeus indicus	A	CF	-	35	3 w	NOEC	≥ 11	McClurg, '84
Experimental ecosystems								
Grandidierella sp. [5]	A	CF	-	25	5 w 1c	NOEC ^{eco}	5.5 α, β	Connell & Airey, '79
Grandidierella sp. [5]	A	CF	-	35	13 w 1c	NOEC ^{eco}	4.1 α	Connell & Airey, '82
Crustaceans, fish	A	S	sea + tap recirculating	20	10 w	NOEC ^{eco}	≥ 5.8 α	Hemens et al., '75
Crustaceans, fish	A	S	sea + tap recirculating	20	16 w	NOEC ^{eco}	≥ 5.7 α	Hemens et al., '75
NOLC- AND L(E)C-VALUES								
Coelenterata								
Anthopleura aureoradiata	A	S	filtered	33	1 w	NOLC	100	Pankhurst et al., '80
Molluscs								
Mytilus edulis	A	S	filtered	33	1 w	NOLC	≥ 100	Pankhurst et al., '80
Mytilus edulis	-	R	artificial	34	6 w	NOLC	2.4 [3]	Wright and Davison, '75
"Oysters"	-	-	-	-	8 w	NOLC	8	Groth III, '75a ~
Crustaceans								
Artemia salina	A	R	filtered	33	2 w	EC ^{growth}	≤ 5	Pankhurst et al., '80
Callinectes sapidus	-	R	creek water	10	1-2 w	EC ^{growth}	≤ 20	Moore, '71
Cancer pagurus	-	R	artificial	34	13 w	NOLC	30 [2]	Wright and Davison, '75
Carcinus maenas	-	R	artificial	34	13 w	NOLC	30 [3]	Wright and Davison, '75
Homarus americanus	-	S	filtered	-	10 d	NOLC	4.5	Stewart and Cornick, '54
Munida gregaria	A	S	filtered	33	11 d	LC50	± 100	Pankhurst et al., '80
Portunus depurator	-	R	artificial	34	13 w	NOLC	30 [4]	Wright and Davison, '75
Fish								
Boleophthalmus dussumieri-		R	artificial	27	2 w	EC ^{blood}	≤ 40	Shaikh & Hirdhar, '86
Experimental ecosystems								
Crustaceans, fish	-	S	sea + tap recirculating	20	10 w	EC ^{eco}	≤ 52 α	Hemens & Warwick, '72

See next page for footnotes

- [1] Test conducted in nutrient-enriched seawater.
- [2] Only 1 animal at each fluoride concentration (0, 1, 2.4, 10 and 30 mg.l⁻¹).
- [3] Only 4 animals at each fluoride concentration (0, 1, 2.4, 10 and 30 mg.l⁻¹).
- [4] Only 2 animals at each fluoride concentration (0, 1, 2.4, 10 and 30 mg.l⁻¹).
- [5] G. lutosa and G. lignorum, and other invertebrates (crustaceans, turbellarians, nematoda, polychaetes).
- α) Actual (measured) fluoride concentration.
- β) Test substance unspecified.
- ≤) Value listed is the lowest test concentration, or no other concentrations were used.
- ≥) Value listed is the highest test concentration, or no other concentrations were used.
- LC50: Lethal-concentration for 50% of the exposed organisms.
- EC: Effect-concentration.
- NOEC: No-observed-effect-concentration.
- NOLC: No-observed-lethal-concentration.

2.2 TERRESTRIAL ORGANISMS

In this subchapter only data on wildlife organisms are discussed. For data on plants and livestock: see subchapter 5.3 in the "Integrated Criteria Document".

2.2.1 Accumulation and food chain transfer

In polluted areas significantly higher fluoride levels have been found in a variety of organisms, both invertebrates and vertebrates, compared with those found in organisms from unpolluted areas (e.g. Murray, 1981; Andrews et al., 1982, Walton, 1986).

Invertebrates

Earthworms (Lumbricidae) collected within 1 km of an aluminium reduction plant showed mean whole body fluoride levels of 112 (range 61-160) mg.kg^{-1} dry weight. At distances of 3 to 15 km mean levels ranged from 19 to 48 mg.kg^{-1} dry weight and individual values ranged from 12 to 56 mg.kg^{-1} ; at these distances there was no apparent relationship between fluoride levels and distance from the plant. The fluoride content in these animals was considered to be largely due to soil contained in the gut (Walton, 1986). In the vicinity of the same plant highly significant positive correlations were found between whole body levels of woodlice (Oniscus asellus, Porcellio scaber) and both total-fluoride in litter and water-soluble fluoride in soil, the latter apparently being the better predictor of body levels in woodlice. Mean whole body levels at the different sides near the plant ranged from 90 to 1800 mg.kg^{-1} dry weight in O. asellus and from 240 to 1360 mg.kg^{-1} dry weight in P. scaber; the mean level in animals collected from a control side were 35 and 180 mg.kg^{-1} dry weight for O. asellus and P. scaber, respectively (Walton, 1987b).

Data on levels in a variety of invertebrates (whole body, washed) collected in an area polluted due to fluoride deposition indicate especially a relation with feeding habit. The overall sequence of increasing fluoride levels was: herbivores < omnivores < predators < scavengers. The lowest "accumulation factor" (defined as: level in organism in polluted zone : level in organism in control zone) on the basis of geometric means (1 to 2) was found for the grasshopper Chorthippus parallelus which is solely feeding on foliage. The highest accumulation factor (25) was found for predatory

spiders and harvestmen (Arachnida) (Buse, 1986). In adult insects collected near an emission source the sequence of increasing fluoride levels was: cambial region feeders ($9-53 \text{ mg.kg}^{-1}$) < foliage feeders ($21-49 \text{ mg.kg}^{-1}$) < predators ($22-170 \text{ mg.kg}^{-1}$) < pollinators ($81-585 \text{ mg.kg}^{-1}$). The relatively high levels in predators indicate (some) biomagnification. In this study the lowest accumulation factor (1.5) was found for the larch casebearer Coleophora laricella; the highest accumulation factors were found for pollinators, for example 21 and up to 54 for the honeybee Apis mellifera and bumblebees (Bombus sp.), respectively (Dewey, 1973). In another field study in an area with fluoride emissions high levels were found in predatory insects, but according to the autor no significant evidence for biomagnification was found (Murray, 1981).

In experiments with the cabbage looper Trichoplusia ni reared on diets containing up to about 200 mg F.kg^{-1} dry weight either as a soluble salt (NaF, KF) or as HF-fumigated cabbage leaves, significant increases in body fluoride levels were seen only in pupae receiving soluble fluoride. When the pupae were reared on intact plants containing 325 or 440 mg.kg^{-1} dry weight due to fumigation with HF, accumulation factors (see above) of 5 and 3.5 were found, respectively (Hughes et al., 1985). When cultured on HF-fumigated plants containing about $1,000 \text{ mg F.kg}^{-1}$ (50- to 100-times background level) the fluoride content in adult Mexican bean beetles Epilachna varivestis increased 7- to 10-fold compared with beetles cultured on non-fumigated plants (Weinstein, 1973).

In land snails Oreohelix subrudis collected at different distances from a fluoride emission source, fluoride levels in both shells and bodies (soft tissues) were higher with increasing levels in the vegetation. The ratio shell-fluoride / body fluoride (on the basis of average levels in ashed samples) was found to be 1-1.5 and 2.5-2.8 at relatively low and high exposure levels, respectively, illustrating that at exposure fluoride is predominantly accumulated in the shell (Hammer and Brunson, 1975).

Vertebrates

Vertebrates store most of the fluoride retained in the body in bones and, to a lesser extent, in teeth (see chapter 1). The available data are related to bone fluoride levels; data on whole body levels are lacking. Bone fluoride levels are increasing with age (e.g. Walton, 1984).

Herbivorous field voles Microtis agrestis and wood mice Apodemus sylvaticus and insectivorous common shrews Sorex araneus collected near an aluminium reduction plant had significant higher mean bone fluoride levels than animals collected at sides more distant from the plant. For all three

species there was a downward trend with increasing distance from the plant, a result consistent with airborne disposal. Moles Talpa europaea collected within 1 km of the plant also had significantly elevated bone fluoride levels; at distances between 1 and 15 km bone fluoride showed no relationship with distance from the plant; this result is consistent with fluoride levels in earthworms, the main foodsource for these animals, which showed the same pattern (Walton, 1985, 1986). Foxes collected near the plant also showed elevated bone fluoride levels (Walton, 1984).

Field voles and wood mice with gross changes in teeth contained bone fluoride levels of 2,500 up to 15,000 mg.kg⁻¹ dry weight; these levels are 15- to 90-fold those in animals from unpolluted areas (Walton, 1987a).

In ungulates (mainly deer) with symptoms of fluorosis bone fluoride levels up to 50 times that of controls have been found (e.g. Kay et al., 1975b; Newman and Yu, 1976; Newman and Murphy, 1979). The distribution in bones of wild mule deer was found to be in agreement with data on experimental animals (Kay, 1975).

Data on background fluoride levels in bones of wildlife animals (birds, mammals) are reported by Stewart et al. (1974) and Kay et al. (1975a). These data indicate lower levels in herbivorous species compared with omnivorous and carnivorous species. According to Stewart et al. (1974) within-species differences are most likely depending on age, with increasing levels with age. Bird and Massari (1983) found higher bone fluoride levels in females than in males of American kestrels Falco sparverius, especially at a high dietary fluoride level.

Data on fluoride in bones of predatory birds in the British isles showed highest values in species feeding principally on small birds (Seel and Thomson, 1984). In small mammals collected from contaminated grasslands the total body fluoride concentration of the common shrew Sorex araneus (carnivorous, feeding on invertebrates) was about 3 times higher than that of the short-tailed field vole Microtis agrestis (herbivorous); the difference was due to differences in bone fluoride levels (Andrews et al., 1982). The extensive study on the environmental effects of airborne fluoride in the vicinity of an aluminium reduction plant conducted by Walton (1984, 1985, 1986, 1987a) also points to an important contribution of dietary fluoride to the accumulation in bones: insectivorous moles and shrews contained higher bone fluoride levels than herbivorous rodents; bone fluoride levels in omnivorous foxes were found to be less than 3 times higher than those in field voles which form a substantial part of their food, but lower than those in moles and shrews.

2.2.2 Toxicity

Data on toxicity of fluoride to wildlife organisms are scarce. In most experimental studies the effects of dietary fluoride have been studied.

Experimental data

Invertebrates

Sublethal and lethal effects have been found in insects exposed to dietary fluoride; the fluoride was added to the diets as soluble fluoride salts. (e.g. Johansson and Johansson, 1972; Vogel, 1973; Weismann and Svataráková, 1974; Hughes et al., 1985). The egg production of confused flour beetles (Tribolium confusum) was stimulated at a dietary level of $4,500 \text{ mg.kg}^{-1}$ at exposure for 4 days, but both egg production and survival were adversely affected at prolonged exposure to 450 mg.kg^{-1} (Johansson and Johansson, 1972). Reproduction was adversely affected - dose-dependent - in fruit flies (Drosophila melanogaster) after feeding for 17 hours on sugar solutions containing 45, 230 or 450 mg.l^{-1} (Vogel, 1971, 1973). A cabbage-wheat germ diet containing 187 mg.kg^{-1} (fresh weight; $\pm 935 \text{ mg.kg}^{-1}$ on a dry weight basis) resulted in decreased food consumption, decreased weight gain, and delayed development of cabbage looper (Trichoplusia ni) caterpillars when the fluoride was added as sodium fluoride, while an increased weight gain and shorter development time was found when the fluoride was from cabbage leaves fumigated with hydrogen fluoride. No differences between sodium fluoride and potassium fluoride were found. When the caterpillars were grown on intact plants which had been fumigated with hydrogen fluoride, no effect on growth was found at fluoride concentrations in the cabbage leaves up to 440 mg.kg^{-1} (dry weight). At this concentration a slightly longer development time was found (statistically significant), but the biological significance of this effect is questionable. The lower toxicity of "vegetable fluoride" compared with "free fluoride" is consistent with the fact that less fluoride is accumulated from ingested plant tissue (Hughes et al., 1985). Growth, development and reproduction of the Mexican bean beetle Epilachna varivestis were adversely affected when cultured on HF-fumigated plants. Plants were exposed to HF at a concentration of $7\text{-}10 \text{ } \mu\text{g F.m}^{-3}$, until the leaves contained about $1,000 \text{ mg.kg}^{-1}$ (most likely on a dry weight basis). When the beetles were cultured on the fumigated leaves for two consecutive generations the effects disappeared after transferring to non-fumigated plants. However, after

exposure, for five consecutive generations the effect on reproduction did not disappear in the next generation after transferring to non-fumigated plants (Weinstein et al., 1973).

For larvae of 5 species of leaf-eating insects an oral dose of 0.025 mg NaF (0.011 mg F) was found to be lethal. The 72-hr oral LD50-values for three species of these insects ranged from 0.027 to 0.078 mg NaF, corresponding with 0.012 to 0.035 mg F, or 46 to 118 mg F.kg⁻¹ fresh body weight. The authors suggest that the lethal dose may depend on the total amount of calcium in the insect body. Tentative experiments with caterpillars of one of these insect species (Scotia segetum) indicate that the lethal toxicity of ingested fluoride is reduced by calcium supplementation of the diet. (Weismann and Svataráková, 1974). Tests with the honeybee Apis Mellifera or fourth-instar larvae of the silkworm Bombyx mori with several inorganic fluoride compounds (NaF, MnF₂, PbF₂, Na₂SiF₆, K₂SiF₆, BaSiF₆, Na₃AlF₆, K₃AlF₆, (NH₄)₃AlF₆) resulted in oral LD50-values of 50 to 400 mg.kg⁻¹ bw. With the less soluble CaF₂ and MgF₂ these values are > 540 mg.kg⁻¹ bw. (Metcalf, 1966; Shepard and Carter, 1933).

Sweetman (1941) showed with the American cockroach Periplaneta americana that sodium fluoride can act both as a stomach and contact poison (cited in Drury et al., 1980).

At exposure of D. melanogaster (4 different strains) to gaseous hydrogen fluoride a concentration of 5.5 ppm (6.3 mg.m⁻³) was lethal to all animals within 3 days. Two strains were exposed to 1.3 or 2.9 ppm (1.5 and 3.3 mg.m⁻³, respectively) for 3 or 6 weeks and egg production and male fertility were evaluated in adults raised from eggs of exposed flies, as well as the hatchability of the eggs produced by these flies. All three parameters were adversely affected, with increasing toxicity with increasing concentration and exposure time (Gerdes et al., 1971).

Vertebrates

Fluoride levels of 98 to 137 mg.kg⁻¹ in reproduction- and lactation-feed for silver foxes have been associated with the occurrence of agalactica (reduced milk production) resulting in starvation of a large number of kits at three fox farms (Eckerlin et al., 1986).

Data on experimental oral studies with wildlife organisms are summarized in Table 2.5.

Field data

Field studies indicate that airborne fluoride may result in both a decline and an increase in insect abundance (Alstad et al., 1982; review). Honeybees are highly sensitive, consistent with the high body fluoride levels found in these and other pollinators (Groth III, 1975b).

In the vicinity of an aluminium plant the house martin Delichon urbica was extremely rare in a zone with atmospheric fluoride levels $> 100 \mu\text{g.m}^{-3}$ compared with zones with levels of 60-100 and up to $30 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectively. It is not given whether these concentrations represent total fluoride. It is also not clear whether other substances are emitted. Some other bird species appeared to be quite common in all zones (Newman, 1977). Gross changes in teeth were seen in small mammals (field voles Microtus agrestis, wood mice Apodemus sylvaticus and moles Talpa europaea) collected near an aluminium reduction plant. Animals of the two rodent species with these changes all showed high bone fluoride levels; the minimum level in these affected animals was $2,500 \text{ mg.kg}^{-1}$ dry weight. No skeletal anomalies were found in these rodents at extremely high bone fluoride levels, up to $15,000 \text{ mg.kg}^{-1}$ dry weight (average background level: 170 mg.kg^{-1} dry weight), while in cattle skeletal malformations have been reported at bone fluoride levels starting at about $2,400 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Walton, 1987a).

In areas with excessive fluoride from natural or anthropogenic sources fluorosis has been described in several species of wild ungulates, for example in deer, elk and bison. Ingestion of vegetation and water is considered to be the main route of exposure for these animals (Kay et al., 1975; Newman and Yu, 1976; Newman and Murphy, 1979; Shupe et al., 1984). The characteristic osseous and dental lesions found in these animals are very similar as those found in domestic mammals (e.g. Shupe et al., 1984). According to Shupe et al. (1984) enough data are available to allow the extrapolation of concepts derived from experimental studies with domestic herbivores to wild ones. However, fluorosis in deer was apparent at lower levels of fluoride in bones as expected from experimental studies with domestic cattle. This may be the result of the variability of fluoride intake and other environmental stress factors (Kay et al., 1975b). In an area near an aluminium plant fluorosis in black-tailed deer Odocoileus hemionus columbianus has been ascribed to the high fluoride levels in their forage: $10-146 \text{ mg.kg}^{-1}$ in grasses and $44-333 \text{ mg.kg}^{-1}$ (average values; range 12 to 900 mg.kg^{-1}) in the five major browse species (Newman and Murphy, 1979). In this study the vegetation was analysed unwashed and the values

are most probably on a dry weight basis. In areas with cases of fluorosis in mule deer, elk and bison, fluoride levels of vegetation and water were 2.5 to 430 mg.kg⁻¹ (unwashed, dry weight) and 0.5 to 24 mg.l⁻¹, respectively. The average level in control vegetation from a low fluoride area was 8 mg.kg⁻¹. Lesions in soft tissues attributable to fluoride were not found in any animal examined (Shupe et al., 1984). In other areas with fluorotic deer fluoride levels in major dietary plant species for these animals ranged from 23 to 580 mg.kg⁻¹ on a dry weight basis, while the average level in control plants was 4 mg.kg⁻¹ (Kay et al., 1975b).

In the vicinity of a modern primary aluminium smelter (capacity 182.000 metric tons per year, resulting in a daily fluoride emission of 200 to 250 kg per day) bone fluoride in white-tailed deer O. virginianus increased about 5-fold 3 years after the operation began, but no adverse health effects were seen; the only effect was an increased prevalence of dental mottling. Fluoride levels in vegetation were up to 33 mg F.kg⁻¹ dry weight in the red maple Acer rubrum and up to 10 mg F.kg⁻¹ dry weight in other plant species, including grasses (Suttie et al., 1987). Bone fluoride levels of 1.5-yr-old deer from this area were lower than those of deer fed a commercial horse ration containing 19-25 mg F.kg⁻¹, for 2 years (see Suttie et al., 1985).

Table 2.5 Experimental oral studies with wildlife animals, using NaF as test substance

Organism	Age	Dose (as F)	Reference	Exp. time
Birds				
<u>Falco sparverius</u>			Bird and Massari, 1983	
American kestrel	≤ 2 years	0, 4.5, 22.5, 225 mg.kg ⁻¹		10 days
5, 4, 5, and 1 pair(s) at 0, 4.5, 22.5 and 225 mg.kg ⁻¹ , respectively				
Mortality:	Both animals at 225 mg.kg ⁻¹ ; no reproduction parameters could be scored at this treatment.			
Reproduction:	No notable influence of 4.5 and 22.5 mg.kg ⁻¹ on clutch size, fertility, hatchability and fledging.			
Significantly thicker eggs shells at 22.5 mg.kg ⁻¹ compared with both 0 and 4.5 mg.kg ⁻¹ .				
Remark:	It is unclear whether the dose levels are on the basis of body weight or on the basis of feed level; the birds were fed cockerels, smudged with a mixture of NaF and flour.			
<u>Sturnus vulgaris</u>			Fleming et al., 1987	
European starling	1-2 days	0, 6, 10, 13, 17, 23, 30, 40, 80, 160 mg.kg ⁻¹ bw.day ⁻¹		16 days
14 animals / dose; esophageal intubation of 0.01 ml test solution				
Mortality:	1-d en 16-d LD50: 50 and 17 mg.kg ⁻¹ bw.day ⁻¹ , respectively. NOLC 10 mg.kg ⁻¹ bw.day ⁻¹ .			
Growth:	Initially significantly reduced at 13 and 17 mg.kg ⁻¹ bw.day ⁻¹ , but no significant effect at termination.			
Other data:	Decreasing keel length with increasing dose; no effects on tail length, tibiotarsus weight and diameter, and liver and spleen weights. No histopathological lesions.			
Conclusion:	The dose of 23 mg.kg ⁻¹ bw.day ⁻¹ corresponds with a dietary level of 24 mg.kg ⁻¹ in the diet. Based on dietary studies with other birds oral dosing via intubation presents a much greater challenge.			
<u>Coturnix coturnix japonica</u>			Vohra, 1973	
Japanese quail	1 day	0, 100, 200, 300, 500 mg.l ⁻¹ drinking water		5 weeks
24 animals / dose				
Mortality:	At 500 mg.l ⁻¹ all animal had died within 6 days; 20% and 30% mortality after 5 weeks at 200 and 300 mg.l ⁻¹ , respectively. No increased mortality at 100 mg.l ⁻¹ .			
Growth:	A significant depression of weight gain at 300 mg.l ⁻¹ after 1 week of exposure. At termination weights were not significantly different compared with controls.			
<u>Coturnix coturnix japonica</u>			Vohra, 1973	
Japanese quail	1 day ?	0, 50 mg.l ⁻¹ drinking water		6 weeks
60 animals / dose				
Result:	No significant differences in body weight, relative tibia weight, percentage bone ash and egg shell thickness between treated and untreated animals.			
<u>Coturnix coturnix japonica</u>			Chan et al., 1973	
Japanese quail	1 day	750 mg.kg ⁻¹ feed nominal		3 days
70 animals / dose				
Mortality:	At 1.2% Ca (basal diet) 38% and 17% in treatment and control group, respectively. At 0.4% Ca (low calcium diet) 40% and 100% in treatment and control group, respectively.			
<u>Coturnix coturnix japonica</u>			Chan et al., 1973	
Japanese quail	10 days	750 mg.kg ⁻¹ feed nominal		5 weeks
8 animals / dose				
Mortality:	No mortality, neither at 1.2% Ca in the diet nor at 0.4% Ca in the diet (All animals were fed the 1.2% Ca basal diet from hatching to the start of the exposure time. From day 10 to 45 the animals were randomly fed one of four diets: 1.2% Ca, 1.2% Ca + 0.075% F, 0.4% Ca or 0.4% Ca + 0.075% F.)			
Growth:	Not affected, neither at the basal nor at the low calcium diet.			
Other data:	In both diets the presence of fluoride did produce significant increases in bone ash, bone fluoride and bone magnesium.			
(continued)				

(continued)

Table 2.5 Experimental oral studies with wildlife animals, using NaF as test substance (continued)

Organism	Age	Dose (as F)	Reference	Exp. time
Mammals				
<u>Odocoileus virginianus</u>			Suttie et al., 1985	
white-tailed deer	4-6 months	0, 25, 50 mg.kg ⁻¹ feed nominal		24 months
2 animals / dose		(19-25, 44-50, 69-75 mg.kg ⁻¹ diet actual)		
Dental pathology:	Mottling of the enamel of incisors at 25 and, especially, at 50 mg.kg ⁻¹ diet; distinct large areas of enamel hypoplasia on the incisors.			
Skeletal pathology:	Slight generalized periosteal hyperostosis on the metacarpal bone of 1 animal at 25 mg.kg ⁻¹ diet and, more pronounced, of both animals at 50 mg.kg ⁻¹ diet.			
Conclusion:	The dental lesions appear to be somewhat more pronounced and the skeletal lesions appear to be less pronounced than they would be in cattle receiving similar amounts of fluoride. Weight gain appears to be reduced, especially at 50 mg.kg ⁻¹ diet.			

2.3 SUMMARY AND CONCLUSIONS

2.3.1 Aquatic organisms

Accumulation and food chain transfer (freshwater and marine organisms)

Fluoride is accumulated by a great many organisms, both at background and elevated environmental concentrations.

Plants only appear to accumulate fluoride significantly above background levels at elevated water fluoride levels of at least $10\text{-}50\text{ mg.l}^{-1}$. The very few available BCF-values (BCF = bioconcentration factor, defined as concentration in the organism : concentration in the water) are ranging from < 1 to 7.5, at water fluoride levels of 10 to 50 mg.l^{-1} .

In animals the few available BCF-values on the basis of whole body content and wet weight, at elevated water fluoride concentrations up to 50 mg.l^{-1} , are in the same range. The fluoride retained is stored predominantly in skeletal structures (bones, exoskeleton, shells); muscles usually contain the lowest fluoride levels. However, with regard to average fluoride levels in food, some animals can accumulate a relatively high amount of fluoride in muscles. For example, marine crabs have been found to contain 10 to 20 mg.kg^{-1} wet weight after long-term exposure to concentrations of 10 to 30 mg.l^{-1} . Mussels have been found to accumulate fluoride at a much higher extend at exposure to "particulate" fluoride than at exposure to "soluble" fluoride.

Data on food chain transfer are hardly available. The limited data indicate a negligible to very slight potency of biomagnification in the aquatic environment.

On the basis of the data presented here it is concluded that the total accumulation potential of fluoride is low.

Toxicity to freshwater organisms

Most data on abiotic factors influencing fluoride toxicity concern temperature and hardness. The toxicity is proportional to temperature and inversely proportional to hardness. Due to species specific differences no general quantification of the effect of both parameters can be given, but in most cases variation in toxicity-values (mostly LC_{50} -values) for each

species in dependence on one of these parameters is within a factor of 2 to 3. It appears that the inverse relationship between toxicity and hardness is at the maximum in relatively soft waters with a hardness (as CaCO_3) below 50 mg.l^{-1} .

Short-term "single-species" tests with sodium fluoride (NaF) have resulted in L(E)C_{50} -values ranging from 43 to 460 mg F.l^{-1} . Tests with ammoniumfluoride (NH_4F) or disodium hexafluorosilicate (Na_2SiF_6) resulted in LC_{50} -values which are in the same range. Much lower L(E)C_{50} -values (2.7 to 5.4 mg F.l^{-1}) have been found with cryolite (Na_3AlF_6) or fluoride-containing effluent.

Long-term "single-species" tests with sodium fluoride resulted in NOEC- or MATC-values ranging from 3.7 to 370 mg.l^{-1} . Relatively low effect-concentrations (as low as 0.45 to 8.5 mg.l^{-1}) have been found especially in tests which were conducted in very soft (hardness $< 20 \text{ mg.l}^{-1}$, as CaCO_3) water.

In field studies healthy, growing populations of trout have been found in waters with fluoride concentrations up to 14 mg.l^{-1} .

Toxicity to marine organisms

Short-term "single-species" tests with sodium fluoride have resulted in L(E)C_{50} -values ranging from 10 to 500 mg F.l^{-1} . Tests with ammonium fluoride or disodium hexafluorosilicate resulted in LC_{50} -values which are in the same range.

Long-term "single-species" tests with sodium fluoride resulted in NOEC-values ranging from 11 to 200 mg F.l^{-1} . Lower effect-concentrations (5 and 10 mg F.l^{-1} , respectively) have been found for two species.

Tests with experimental ecosystems resulted in NOEC-values ranging from 4.1 to 5.9 mg F.l^{-1} .

In field studies both abundance and diversity of estuarine / marine organisms have been found to be affected by fluoride-containing effluent at relatively low fluoride levels, but it is unclear to which extend other effluent parameters like pH or the presence of other substances were simultaneously affecting these organisms.

2.3.2 Terrestrial organisms

Accumulation and food chain transfer

In polluted areas significantly higher fluoride levels have been found in a variety of organisms, both invertebrates and vertebrates, compared with those found in organisms from unpolluted areas.

Data on levels in invertebrates collected in the field indicate especially a relation with feeding habit. The lowest "accumulation factors" (defined as: level in organism in polluted zone : level in organism in control zone") are reported for herbivores and the highest ones for predators and also for pollinators. The relatively high levels in predators indicate (some) biomagnification, but the available data are not consistent.

In vertebrates the fluoride retained in the body is accumulated primarily in bones. Bone fluoride levels are increasing with age. Bone fluoride levels in mammals (collected from polluted areas) with symptoms of fluorosis are up about 100 times those in animals collected from unpolluted areas. As in invertebrates bone fluoride levels appear to be dependent on feeding habit, with the lowest levels in herbivores and somewhat higher levels in omnivores and carnivores.

On the basis of the available data it appears that fluoride has a low potential for biomagnification in terrestrial ecosystems.

Toxicity - experimental data

In most experimental studies the effects of dietary fluoride have been studied.

Sublethal and lethal effects have been found in insects experimentally exposed to dietary fluoride, mostly as soluble fluoride salt. It appears that "vegetable" fluoride (build in in plants which have been fumigated with gaseous fluoride) is less toxic than "free fluoride" (added to the diet as soluble fluoride salt), consistent with the fact that less fluoride is accumulated from ingested plants. In some experiments in which insects were cultured on HF-fumigated plants the lowest plant fluoride level without effect was found to be 200 mg.kg^{-1} dry weight. Effective plant fluoride levels were found to be $\geq 400 \text{ mg.kg}^{-1}$ dry weight.

At exposure of fruit flies to gaseous hydrogen fluoride a concentration of 5.5 ppm (6.3 mg.m^{-3}) was lethal at short-term exposure. At long-term

exposure a concentration of 1.3 ppm (1.5 mg.m^{-3}) resulted in adverse effects on reproduction parameters.

In an experiment with newly hatched birds (Japanese quail) no effect on mortality, growth, skeletal parameters and egg shell thickness was found at a drinking water concentration of 50 mg F.l^{-1} after an exposure time of 6 weeks. In a 2-yr feeding experiment with young deer actual feed fluoride levels of 44-50 and 69-75 mg.kg^{-1} resulted in dental and skeletal fluorosis and a reduction of weight gain, especially at the highest exposure level. Fluoride levels of 98 to 137 mg.kg^{-1} in reproduction- and lactation-feed have been associated with a reduced milk production at commercial fox farms.

Toxicity - field data

Airborne fluoride may result in both a decline and an increase in insect abundance.

In the vicinity of an aluminium plant the house martin was extremely rare in a zone with "atmospheric fluoride" levels $> 100 \mu\text{g.m}^{-3}$. It is unclear whether or not this concentration represents total fluoride and also, whether or not other substances are emitted.

In areas with excessive fluoride from natural or anthropogenic sources fluorosis has been described in several species of mammals (rodents, moles, ungulates). The characteristic osseous and dental lesions found in wild ungulates are very similar to those found in domestic cattle.

Ingestion of vegetation and water is considered to be the main route of exposure for these animals (and other herbivores). In areas with fluorotic ungulates average fluoride levels of unwashed vegetation were up to about 600 mg.kg^{-1} on a dry weight basis (range 2.5 to 900 mg.kg^{-1}), very high compared with those in control vegetation (average level 4 to 8 mg.kg^{-1}). In one of these areas water fluoride levels ranged from 0.5 to 24 mg.l^{-1} .

3 RISK ASSESSMENT

3.1 HUMANS

There are indications that fluoride is an essential element, but conclusive evidence is lacking. Anyhow, it figures in development of dental and skeletal structures. The requirement of fluoride for humans cannot be given.

On the basis of human studies it can be concluded that fluoride in drinking water prevents dental caries, especially in children, at concentrations of 0.5 mg.l^{-1} and upwards. However, concentrations of $1.5\text{-}2 \text{ mg.l}^{-1}$ and upwards can result in visible dental fluorosis. The contribution of fluoride in food to dental effects is poorly understood. Based on these human studies a fluoride concentration in drinking water of about 1 mg.l^{-1} appears to be most favourable, taking into account the temperate climate in The Netherlands. This concentration is sufficient protective with regard to dental caries and does not result in dental fluorosis of significance. A concentration of $1.5\text{-}2 \text{ mg.l}^{-1}$ appears to be the maximum acceptable concentration in drinking water.

A relatively high oral fluoride intake can result in skeletal fluorosis. From human studies it appears that a total daily intake (from food and drinking water) up to 5 mg fluoride does not result in skeletal fluorosis, at longterm exposure. So, a lifetime total daily intake of 5 mg is regarded to be the maximum acceptable amount with regard to this effect.

Nephritic patients constitute a possible group at-risk with respect to skeletal fluorosis, because of an increased fluoride retention after oral intake, compared with healthy persons. On the basis of a limited study, for these patients a total daily intake of about 1.5 mg appears to be the maximum acceptable amount.

Gaseous fluorides in particular affect the lung function. The data available are too limited to establish a maximum acceptable concentration in air. However, limited data on children exposed to elevated atmospheric concentrations give some indication. At concentrations of $98 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$ and upwards effects on the lung function have been reported; it is not clear whether these concentrations represent total-fluoride or some fraction. No measurable effect was found at gaseous-fluoride concentrations of 3 to 16 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

3.2 AQUATIC ORGANISMS

At present there are no generally accepted methods for extrapolation of the results of laboratory single-species toxicity studies to natural ecosystems. Therefore different theoretical methods (see below) are used provisionally to calculate "safe" concentrations in fresh and sea water, at long-term exposure. In this risk assessment the use of these methods is in accordance with a proposal of a Dutch advisory board (Gezondheidsraad, 1988).

In the methods according to EPA (1984) and Slooff et al. (1986), calculated "safe" concentrations are based on one toxicity value, either an L(E)C50-value from a short-term test or an NOE(L)C-value from a long-term test. In both cases the value used in the calculation is the lowest value that is considered reliable [The concentration calculated according to EPA is called "concern level" by EPA, but is considered to be "safe" in this risk assessment]. In the method according to Kooijman (1985, 1987) either all available L(E)C50-values from short-term tests or all available NOE(L)C-values from long-term tests are used; on the basis of these values a HCS ("hazardous concentration for sensitive species", a theoretical L(E)C50 for sensitive species) and a safe concentration is calculated, respectively. In the method according to Van Straalen (1986) also all long-term NOE(L)C-values are used to calculate a safe concentration.

The safe concentrations calculated for fresh water and sea water are listed in the tables 3.1 and 3.2, respectively. In the calculations only the results of tests with (soluble) sodium fluoride have been used. All data used in the methods according to Van Straalen (1986) en Kooijman (1985, 1987) are printed **bold** in the tables 2.1 to 2.4 of this Appendix.

3.2.1 Fresh water

The HCS (calculated on the basis of short-term L(E)C50-values) is 4.8 mg.l^{-1} for soft water (hardness $< 50 \text{ mg.l}^{-1}$, as CaCO_3) and 26.2 mg.l^{-1} for hard water (hardness $> 50 \text{ mg.l}^{-1}$, as CaCO_3). Using all data available for both soft and hard water, the HCS is 13.6 mg.l^{-1} . All three HCS-values are higher than the exposure concentration in The Netherlands. Because there are long-term data available, the risk assessment has been based on these data. On the basis of the results of the methods of extrapolation, especially that according to "Van Straalen", a maximum concentration of

1.5 mg.l⁻¹ (total-fluoride) is recommended for all fresh waters in The Netherlands, taking into account the average hardness of these waters (about 200 mg.l⁻¹, as CaCO₃).

Exposure concentrations which are similar to this recommended level may cause adverse effects to sensitive organisms in very soft waters (hardness < 20 mg.l⁻¹, as CaCO₃).

3.2.2 Sea water

The calculated HCS is 1.1 mg.l⁻¹, somewhat lower than the exposure concentration of 1.3 mg.l⁻¹ (background concentration in sea water). So, the risk assesment has been based on long-term data. Using the methods of extrapolation according to "Van Straalen" and "Slooff et al.", safe concentrations of 5.5 and 0.1 mg.l⁻¹, respectively, have been calculated. Because the latter value is more than one order below the background concentration, a maximum concentration of 5 mg.l⁻¹ (total-fluoride) is recommended for sea water. Herewith it must be noticed that this concentration is based on tests with a limited number of organisms (relatively many species of algae; no data on fish).

3.3 TERRESTRIAL ORGANISMS

Data on wildlife organisms are too limited to establish acceptable maximum concentrations in soil and air.

3.3.1 Soil

Data on cultivated plants and on livestock (see "Integrated Criteria Document") also are too limited to establish an acceptable maximum concentration in soil. However, the data indicate that the current levels in The Netherlands (up to about 700 mg.kg^{-1} dry weight; total-fluoride) generally are acceptable with regard to accumulation and toxicity.

3.3.2 Air

Atmospheric NOEC-values (average values) for plants and livestock are summarized in table 3.3.

The NOEC-values for plants are based on the results of fumigation experiments with cultivated plants. In these experiments plants were exposed to HF. In the atmosphere, fluoride may be present partly in the form of other, less toxic fluoride species, for example as particulate fluoride. So, the NOEC-values for plants established in this document represent a "worst-case" situation. These NOEC-values are considered to protect most but not all plant species.

Atmospheric NOEC-values for livestock are derived from the relationship between fluoride concentration in feed and (no) effects on the one hand, and the relationship between fluoride concentration in feed (grass) and atmospheric fluoride concentration on the other. Both NOEC-values are based on a fluoride concentration in feed of 55 mg.kg^{-1} dry weight, which is considered to be the maximum acceptable level.

Based on these data, 24-hr average atmospheric concentrations of 0.3 and 0.8 $\mu\text{g F.m}^{-3}$ in winter and in summer (growing season), respectively, are considered to be "safe" for both livestock (including young cattle, the group most sensitive) and plants (excluding the species most sensitive) and therefore recommended as maximum atmospheric concentrations.

These concentrations will probably protect wildlife organisms to a similar degree as cultivated plants and livestock.

Table 3.1 "Safe" fluoride concentrations ($\mu\text{g F.l}^{-1}$) in fresh water according to the methods of extrapolation proposed by EPA (1984), Kooijman (1985, 1987), Slooff et al. (1986) and Van Straalen (1986)

Hardness (mg.l^{-1}) (as CaCO_3)	"soft" (H < 50)	"hard" (H > 50)	"soft" + "hard"
1. L(E)C50 (short-term)			
	<u>51,000</u> **	<u>97,000</u> *	
Slooff et al.			
1. --> calculated NOEC _{ss}	1,557	2,867	
UF = 25.6 ----> "safe"	61	112	
1. --> calculated NOEC _{eco}	1,833	3,085	
UF = 85.7 ----> "safe"	21	36	
EPA			
1. AF = 100 ----> "safe"	510	970	
2. NOEC (long-term)			
	<u>5,000</u> *	<u>3,700</u> *	
Slooff et al.			
2. --> calculated NOEC _{eco}	5,945	4,602	
UF = 33.5 ----> "safe"	177	137	
EPA			
2. AF = 10 ----> "safe"	500	370	
3. NOE(L)C-waarden			
Kooijman			
3. ----> "safe"	193	553	1,040
	8	84	151
	0.4	13	22
Van Straalen			
3. ----> "safe"	1,015	1,554	3,181

AF) "Assesment Factor"

UF) "Uncertainty Factor"

ss) "Single-species"

eco) "Ecosystem"

*) Nominal concentration, total-fluoride

**) Actual concentration, total-fluoride

Table 3.2 "Safe" fluoride concentrations ($\mu\text{g F.l}^{-1}$) in sea water according to the methods of extrapolation proposed by EPA (1984), Kooijman (1985, 1987), Slooff et al. (1986) and Van Straalen (1986)

1. <u>L(E)C50 (short-term)</u>		<u>30,000</u> *
Slooff et al.		
1. --> calculated NOEC _{ss}		940
UF = 25.6	---> "safe"	37
1. --> calculated NOEC _{eco}		1,193
UF = 85.7	---> "safe"	14
EPA		
1. AF = 100	---> "safe"	300
2. <u>NOLC** (long-term)</u>		<u>2,400</u> *
Slooff et al.		
2. --> calculated NOEC _{eco}		3,185
UF = 33.5	---> "safe"	95
EPA		
2. AF = 10	---> "safe"	240
3. <u>NOE(L)C-values</u>		
Kooijman		
3.	---> "safe"	1,910 (10 species) 349 (100 species) 64 (1000 species)
Van Straalen		
3.	---> "safe"	5,490
AF) "Assesment Factor"		
UF) "Uncertainty Factor"		
ss) "Single-species"		
eco) "Ecosystem"		
*) Nominal concentration, total-fluoride		
**) NOLC-value for <u>Mytilus edulis</u> , derived from a 6-w test; all available NOEC-values are higher than this value		

Table 3.3 Atmospheric NOEC-values (averages) for plants and livestock

"Target group"	NOEC ($\mu\text{g F.m}^{-3}$)			
	24-hours	1-month	3-months	
Plants	0.76	0.34	0.27	[1]
Livestock	0.8 (in summer)			[2]
	0.3 (in winter)			[2]

[1] Based on fumigation experiments with HF

[2] Based on atmospheric concentrations of fluorides, soluble at $\text{pH} \geq 2$

4 REFERENCES

4.1 REFERENCES CHAPTER 1

- Baud, C.A. et al. (1978)
Value of bone biopsy in the diagnosis of industrial fluorosis
Virchow. Arch. Abt. A. Pathol. Anal. Histol. 380, 283-297
- Beek, L. van. et al. (1985)
Review of literature data on hydrogen fluoride
Rapport opgesteld door TNO-CIVO, TNO-MT en Haskoning BV in opdracht
van het Ministerie van VROM d.d. October 1985
- Berry, W.T.C. (1958)
A study of the incidence of mongolism in relation to the fluoride
content of water
Am. J. Ment. Defic. 62, 634-636
- Biersteker, K. et al. (1976)
De fluoridebelasting in Borsele in 1974
T. Soc. Geneesk. 54, 230-236
- Biersteker, K. en Boleij, J.S.M. (1986)
Health effects of a hydrogen fluoride emitting glass fiber plant in
The Netherlands
Stud. Environ. Sci. 27, issue Fluoride Research 1985, 135-141
- Boillat, M.A. et al. (1980)
Radiological criteria of industrial fluorosis
Skeletal Radiol. 5, 161-165
- Boivin, G. et al. (1986)
Profil histomorphometrique de la fluorose osseuse induite par
l'ingestion prolongée d'eau de Vichy Saint-Yorre. Comparison avec le
taux de fluor osseux
Path. Biol. (no. 1), 33-39
- Brown, H.K. en Poplove, M. (1965)
Brantford-Sarnia-Stratford fluoridation study: final survey 1963
J. Can. Dent. Assoc. 31, 505-511
- Buergi, H. et al. (1984)
Fluorine and thyroid gland function - a review of the literature
Klin. Wochenschr. 62(12), 564-569
- Chan-Yeung, M. et al. (1983)
Epidemiologic health study of workers in an aluminium smelter in
Kitimat, B.C. II Effects on musculoskeletal and other systems

- Arch. Environ. Health 38, 34-40
- Chilvers, C. en Conway, D. (1985)
Cancer mortality in England in relation to levels of naturally occurring fluoride in water supplies
J. Epidemiol. Comm. Health 39(1), 44-47
- Cole, J. et al. (1986)
The mutagenicity of sodium fluoride to L5178Y [wild type and TK +/- (3.7.2c)] mouse lymphoma cells
Mutagenesis 1(2), 157-167
- Cook-Mozafarri, P. et al. (1981)
Fluoridation of water supplies and cancer mortality 1. A search for an effect of the fluoridation of water supplies on the risk of death from cancer
J. Epidemiol. Comm. Health, 35(4), 227-232
- Daston, G.P. et al. (1986)
Toxicity of sodium fluoride to the postnatally developing rat kidney
Env. Res. 37, 461-474
- Dinman, B.D. et al. (1976)
A 15-year retrospective study of fluoride excretion and bony radio-opacity among aluminium smelter workers - Part 4
J. Occup. Med. 18, 21-23
- Dousset, J.C. et al. (1986)
Effects of inhaled HF on cholesterol metabolism in guinea pigs
Fluoride, 19(2), 71-77
- Driscoll, W.S. et al. (1983)
Prevalence of dental caries and dental fluorosis in areas with optimal and above optimal water fluoride concentrations
J. Am. Dent. Assoc. 107, 42-47
- Eikmann, Th. et al. (1984)
Die Belastung der Bevölkerung mit Fluoriden. I. Mittheilung: Vorkommen und Wirkung auf den Menschen (Eine Literaturübersicht)
Wissenschaft und Umwelt, (3), 170-181
- EPA - Environmental Protection Agency (1980)
Review of the environmental effects of pollutants: IX Fluoride (final rep.), John S. Drury et al. Oak Ridge National Laboratory TN. Sept. 1980. NTIS. report no. PB81-130536
- Erickson, J.D. et al. (1976)
Water fluoridation and congenital malformations: No association
J. Am. Dent. Assoc. 93, 981-984
- Fleming, H.S. en Greenfield, V.S. (1954)

- Changes in the teeth and jaws of neonatal Webster mice after administration of NaF and CaF₂ to the female parent during gestation
J. Dent. Res. 33(6), 780-788
- Gemert, L.J. van et al. (1984)
Compilation of odour threshold values in air. Supplement V
CIVO/TNO rapport no. A 84. 220/090070, augustus 1984
- Gerster, J.C. et al. (1983)
Bilateral fractures of femoral neck in patients with moderate renal failure receiving fluoride for spinal osteoporosis
Brit. Med. J. 287 (sept.), 723-725
- Gezondheidsraad (1981)
Advies inzake advieswaarden voor anorganische fluoriden in buitenlucht
Verslagen Adviezen Rapporten, no. 50, 1981. Ministerie van WVC
- Goodall, C.M. en Foster, F.H. (1980)
Fluoridation and cancer mortality in New Zealand
N.Z. Med. J. 92, 164-167
- Grandjean, P. et al. (1985)
Mortality and cancer morbidity after heavy occupational fluoride exposure
Am. J. Epidemiol. 121, 57-64
- Greenberg, S.R. (1986)
Response of the renal supporting tissue to chronic fluoride exposure as revealed by a special technique
Urol. Int. 41, 91-94
- Herring, F. et al. (1985)
Fluoridation of drinking water: effects on kidney stone formation
Urol. Res. 13(4), 175-178
- Hoover, R.N. et al. (1976)
Fluoridated drinking water and the occurrence of cancer
J. Natl. Cancer Inst. 57, 757-768
- IARC - WHO International Agency for Research on Cancer (1982)
IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Vol. 27. Some Aromatic Amines, Anthraquinones and Nitroso Compounds, and Inorganic Fluorides Used in Drinking-water and Dental Preparations, 237-318
- IPCS - International Programme on Chemical Safety (1984)
Environmental Health Criteria 36, Fluorine and Fluorides
World Health Organization, Geneva, ISBN 92-4-154096-6
- Jagiello, G. en Lin, J.S. (1974)

- 07 -
- Sodium fluoride as potential mutagen in mammalian eggs
Arch. Environ. Health, 29, 230-235
- Kinlen, L. (1975)
Cancer incidence in relation to fluoride level in water supplies
Br. Dent. J. 138, 221-224
- Kishi, K. en Tonumura (1984)
Cytogenetic effects of sodium fluoride
Mutat. Res. 130, 367 (Meeting Abstract)
- Kwant, G.W. et al. (1973)
Artificial fluoridation of drinking-water in The Netherlands
Neth. Dent. J. 80 (suppl. 9), 6-27
- Lian, Z.C. en Wu, E.H. (1986)
Osteoporosis - an early radiographic sign of endemic fluorosis
Skeletal Radiol. 15(5), 350-353
- Life Systems Inc. (1985)
Drinking water Criteria Document for fluoride (Scientific Review)
Life Systems, Inc. Cleveland OH., Report prepared for Environmental
Protection Agency. NTIS report no. PB 86-118163, dated 21 Oct. 1985
- Ligny, B.H. de et al. (1984)
Fluorosis due to high water and soil contents in a female patient with
renal failure, a case with histomorphologic analysis
Arch. Anat. Cytol. Pathol. 32(3), 179-183
- Marks, T.A. et al. (1984)
Effect of dog food containing 460 ppm fluoride on rat reproduction
J. Toxicol. Environm. Health 14(5-6), 707-714
- Menzel, R. en Rosmanith, J. (1974)
Tierversuche zur Trinkwasser-fluoridierung
Zentralbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. A. 227, 113-115
- Messer, L.B. en Walton, J.L. (1986)
Fluorosis and caries following early postnatal fluoride
supplementation: A report of 19 cases
Pediatr. Dent. 2(4), 267-274
- Milham, S. (1979)
Mortality in aluminium reduction plant workers
J. Occup. Med. 21, 475-480
- Mohamed, A.H. en Kemner, P.A. (1969)
Cytogenetic effects of hydrogen fluoride on *Drosophila melanogaster*
Genetics 61(2) (suppl. 2), 41-42
- Monsour, P.A. et al. (1984)
Acute fluoride poisoning after ingestion of sodium fluoride tablets

- Med. J. Austr. 141(8), 503-505
- NAS - National Academy of Sciences USA (1971)
Biologic Effects of Atmospheric Pollutants - Fluorides
Washington DC 1971, ISBN 0- 309-01922-2
- Needleman, H.L. et al. (1974)
Fluoridation and the occurrence of Down's syndrome
N. Engl. J. Med. 291, 821-823
- Rapaport, I. (1959)
Nouvelles recherches sur le mongolisme, A propos du role pathogénique
du fluor
Bull. Acad. Natl. Med. 143, 367-370
- Rockette, H.E. en Arena, V.C. (1983)
Mortality studies of aluminium reduction plant workers: potroom and
carbon department
J. Occup. Med. 25, 549-557
- Schmidt, C.W. en W.Leuschke (1986)
Fluoridgehalt in Knochenproben von Personen mit und ohne chronische
Fluorexposition
Z. Klin. Med. 41(iss.3), 233-234
- Scott, D. (1985)
Cytogenetic effects of sodium fluoride in cultured human fibroblasts,
4th International Conference on Environmental Mutagens, Stockholm
- Singh, M. (1984)
Biochemical and cytochemical alteration in liver and kidney following
experimental fluorosis
Fluoride 17(12), 81-93
- Smith, G.E. (1985)
Toxicity of fluoride-containing dental preparations: A review
Sci. Tot. Environ. 43, 41-61
- Spencer, H. et al. (1980)
Fluoride metabolism in patients with chronic renal failure
Arch. Int. Medicine, 140, 1331-1335
- Stokinger, H.E. (1982)
In: G.B. Clayton en F.E. Clayton (eds.), Patty's Industrial Hygiene
and Toxicology, volume 2B, Toxicology New York, John Wiley and Sons,
2939-2954
- Stratmann, K-R. (1979)
Vergleich der embryotoxischen Wirkungen anorganischer Fluoride
Dtsch. zahnärztl. Z. 34, 484-486
- Susheela, A.K. en Jain, S.K. (1986)

- Fluoride toxicity: erythrocyte membrane abnormality and "echinocyte" formation
Stud. Environ. Sci. 27 (issue Fluoride Research 1985), 231-239
- Tesink (1988)
Firm of Management Consultants "Milvetox", Goes, The Netherlands
(formerly: Veterinary Health Service)
- Thylstrup, A. et al. (1982)
Caries prevalence in Danish children living in areas with low and optimal levels of natural water fluoride
Caries Res. 16, 413-420
- Tong, C. et al. (1986)
The lack of genotoxicity of sodium fluoride (NaF) in a in vitro test battery
Environm. Mutagen., Suppl. 1-7, 1983-1986, supplement 6, abstract no. 230, p. 86 (Alleen samenvatting, geen volledig rapport van resultaten)
- Tsuchida, M. et al. (1986)
Effects of longterm, low dose ingestion of fluoride on the thyroid gland in rats
Stud. Environ. Sci., 27 (issue Fluoride Research 1985), 307-312
- Tsunoda, H. et al. (1986)
Gastrointestinal absorption of fluoride in humans - A comparative study of NaF and CaF₂
Stud. Environ. Sci. 27 (iss. Fluoride Res. 1985), 389-394
- Tsunoda, H. en Tsunoda, N. (1986)
Fluoride absorption and excretion in human subjects following ingestion of F-contaminated agricultural products
Stud. Environ. Sci. 27 (issue Fluoride Research 1985), 107-112
- WHO (1970)
Fluorides and humane health, WHO Monographs Series No. 59, Geneva, World Health Organization
- Wibowo, A.A.E. en Zielhuis, R.L. (1986)
A health-based recommended occupational exposure limit for fluorine, hydrogen fluoride and inorganic fluoride compounds, on behalf of the Group of Experts of the Directorate-General of Labour, August 1986, Coronel Laboratorium AMC University of Amsterdam Report No. 8605R
- Yiamouyiannis, J. en Burk, D. (1977)
Fluoridation and cancer, Age-dependence of cancer mortality related to artificial fluoridation
Fluoride 9, 102-125

4.2 REFERENCES CHAPTER 2

- Alstad, D.N. et al (1982)
Effects of air pollutants on insect populations
Ann. Rev. Entomol. 27, 369-384
- Anderson, B.G. (1946)
The toxicity thresholds of various sodium salts determined by the use
of *Daphnia magna*
Sewage Works J. 18, 82-87
- Andrews, S.M. et al. (1982)
Fluoride in small mammals and their potential food sources in
contaminated grasslands
Fluoride 15, 56-63
- Angelovic, J.W. et al. (1961)
Temperature and fluorosis in rainbow trout
J. Wat. Pollut. Control Fed. 33, 371-381
- Anon (1972-1987)
Literature reviews
J. Wat. Pollut. Control Fed. 44 to 59
- Antia, N.J. and J.Y. Cheng (1975)
Culture studies on the effects from borate pollution on the growth of
marine phytoplankters
J. Fish. Res. Bd Can. 32, 2487-2494
- Antia, N.J. and M.E. Klut (1981)
Fluoride addition effects on euryhaline phytoplankter growth in
nutrient-enriched seawater at an estuarine level of salinity
Bot. Mar. 24, 147-152
- Barbaro, A. et al. (1978)
Balanus amphitrite (Cirripedia: Thoracica) - a potential indicator of
fluoride, copper, lead, chromium, and mercury in north Adriatic
lagoons
Mar. Biol. (Berl.) 46, 247-258
- Barbaro, A. et al. (1981)
Fluoride accumulation in aquatic organisms in the lagoon of Venice
Fluoride 14, 102-107
- Becker, C.D. and T.O. Thatcher (1973)
Toxicity of power plant chemicals to aquatic life, 1-9
Battelle Pacific Northwest Lab., WASH-1249, Richland, Washington 99352
- Beg, S.A. et al. (1982)
Inhibition of nitrification by arsenic, chromium and fluoride

- J. Wat. Pollut. Control Fed. 54, 482-488
- Beg, S.A. and M. Atiqullah (1983)
Synergism and antagonism of arsenic, chromium and fluoride on nitrification process
J. Environ. Sci. Health (Part A), 18, 633-650
- Bird, D.M. and C. Massari (1983)
Effects of dietary sodium fluoride on bone fluoride levels and reproduction performance of captive American kestrels
Environ. Pollut. (Ser. A) 31, 67-76
- Buse, A. (1986)
Fluoride accumulation in invertebrates near an aluminium reduction plant in Wales
Environ. Pollut. (Ser. A) 41, 199-217
- Cameron, J.A. (1940)
Effect of fluorine on hatching time and hatching stage in *Rana pipiens*
Ecology 21, 288-292
- Chan, M.M. et al. (1973)
Effect of fluoride on bone formation and strength in Japanese quail
J. Nutr. 103, 1431-1440
- Chaisemartin, C. (1985)
Aspect of bioaccumulation phenomenon and of fluoride transferring in disturbed softly waters (In French)
Revue francaise des SCIENCES DE L'EAU 4, 17-33
- Chitra, T. and J.V. Ramano Rao (1984)
Preliminary study on the unit oxygen consumption of *Channa punctatis* (Bloch) on exposure to NaF
Fluoride 17, 105-107
- Connell, A.D. and D.D. Airey (1979)
Life cycle bioassays using two estuarine amphipods, *Grandidierella lutosa* and *G. lignorum*, to determine detrimental sublethal levels of marine pollutants
S. Afr. J. Sci. 75, 313-314
- Connell, A.D. and D.D. Airey (1982)
The chronic effects of fluoride on the estuarine amphipods *Grandidierella lutosa* and *G. lignorum*
Water Res. 16, 1313-1317
- Cowgill, U.M. (1976)
The chemical composition of two species of *Daphnia*, their algal food and their environment
Sci. Total Envir. 6, 79-102

Curtis, M.W. et al. (1979)

Acute toxicity of 12 industrial chemicals to freshwater and saltwater organisms

Water Res. 13, 137-141

Dave, G. (1984)

Effects of fluoride on growth, reproduction and survival in *Daphnia magna*

Comp. Biochem. Physiol. 78C, 425-431

Dawson, G.W. et al. (1977)

The acute toxicity of 47 industrial chemicals to fresh and saltwater fishes

J. Hazardous Materials 1 (1975/1977), 303-318

Dewey, J.E. (1973)

Accumulation of fluorides by insects near an emission source in Western Montana

Environ. Entomol. 2, 179-182

Drury, J.S. et al. (1980)

Reviews of the Environmental Effects of Pollutants: IX. Fluoride (Final Rept.) 464 pp.

EPA-600/1-78-050, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268 (NTIS PB81-130536)

Eckerlin, R.H. et al. (1986)

Toxic effects of food-borne fluoride in silver foxes

Cornell Vet. 76, 395-402

Fieser, A.H. (1985)

Toxicity of Fluorides to Aquatic Organisms: Modeling for Water Hardness and Temperature, University of Pittsburgh, 192 pp.

Diss. Abstr. Int. 46, 4339-B/4340-B (1986)

Fieser, A.H. et al. (1986)

Effect of fluorides on survival and reproduction of *Daphnia magna*

J. Water Pollut. Control Fed. 58, 82-86

Fleming, W.J. et al. (1987)

Effects of oral doses of fluoride on nestling European starlings

Arch. Environ. Contam. Toxicol. 16, 483-489

Gerdes, R.A. et al. (1971)

The effects of atmospheric hydrogen fluoride upon *Drosophila melanogaster*:

I. Differential genotypic response

II. Fecundity, hatchability and fertility

Atmos. Environ 5, 113-116 (I); 117-122 (II)

- Groth III, E. (1975a)
An evaluation of the potential for ecological damage by chronic low-level environmental pollution by fluoride
Fluoride 8, 224-240
- Groth III, E. (1975b)
Fluoride pollution
Environment 17, 29-38
- Hammer, W.P. and R.B. Brunson (1975)
Fluoride accumulation in the land snail *Oreohelix subrudis* from Western Montana
The Nautilus 89, 65-68
- Heitmuller, P.T. et al. (1981)
Acute toxicity of 54 industrial chemicals to sheepshead minnows (*Cyprinodon variegatus*)
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 27, 596-604
- Hekman, W.E. et al. (1984)
Responses of certain freshwater planktonic Algae to fluoride
J. Phycol. 20, 243-249
- Hemens, J. and R.J. Warwick (1972)
The effects of fluoride on estuarine organisms
Water Res. 6, 1301-1308
- Hemens et al. (1975)
Effect of extended exposure to low fluoride concentrations on estuarine fish and crustacea
Prog. Water Technol. 7, 579-585
- Herbert, D.W.M. and D.S. Shurben (1964)
The toxicity of fluoride to rainbow trout
Water and Waste Treatment 10, 141-142
- Hughes, P.R. et al. (1985)
Fluoride transfer in the environment: accumulation and effects on cabbage looper *Trichoplusia ni* of fluoride from water soluble salts and HF-fumigated leaves
Environ. Pollut. (Ser. A) 37, 175-192
- Johansson, T.S.K. and M.P. Johansson (1972)
Sublethal doses of sodium fluoride affecting fecundity of confused flour beetles
J. Econ. Entomol. 65, 356-357
- Kaplan, H.M. et al. (1964)
Toxicity of fluoride for frogs
Lab. Anim. Care 14, 185-188

- Kay, C.E. (1975)
Fluoride distribution in different segments of the femur, metacarpus and mandible of mule deer
Fluoride 8, 92-97
- Kay, C.E. et al. (1975a)
Fluoride levels in indigenous animals and plants collected from uncontaminated ecosystems
Fluoride 8, 125-133
- Kay, C.E. et al. (1975b)
Industrial fluorosis in wild mule and whitetail deer from Western Montana
Fluoride 8, 182-191
- Kawahara, H. and Kawahara, K. (1971)
Preliminary report on the influence of NaF solution upon the early development of toad-embryos
Fluoride 4, 167-171
- Kuusisto, A.N. and A. Telkka (1961)
The effect of sodium fluoride on the metamorphosis of tadpoles
Acta Odont. Scand. 19, 121-127
- Landy, R.B. and L.P. Krook (1986)
The effect of calcium supplementation on the toxic effects of dietary fluoride to rainbow trout
Fourth International Congress of Toxicology, July 21-25, Tokyo, Japan
Toxicol. Lett. 31 (Suppl), Abstract P1-35, p. 48
- LeBlanc, G.A. (1980)
Acute toxicity of priority pollutants to water flea (*Daphnia magna*)
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 24, 684-691
- LeBlanc, G.A. (1984)
Interspecies relationships in acute toxicity of chemicals to aquatic organisms
Environ. Toxicol. Chem. 3, 47-60
- Lien, B.C. et al. (1980)
The effect of fluoroacetate ("Compound 1080") and fluoride upon duckweeds
N.Z.J. Sci. 23, 179-183
- Martin, J.L. et al. (1985)
Some effects of fluorine-containing components NaF, CaF₂, and phosphogypsum on a marine gastropod and bivalve (In French)
Oceanol. Acta 8, 461-469
- McClurg, T.P. (1984)

Effects of fluoride, cadmium and mercury on the estuarine prawn
Penaeus indicus

Water SA, 10, 40-45

Metcalf, R.L. (1966)

Fluorine-containing insecticides

In: F.A. Smith (Ed.) Handbook of Experimental Pharmacology Vol. 20,
Part 1, Pharmacology of Fluorides, 355-386

Springer-Verlag, New York

Milhau, G. et al. (1981)

The effects of fluoride on fish in Gabon gulf

Fluoride 14, 161-168

Moore, D.J. (1971)

The uptake and concentration of fluoride by the blue crab, *Callinectes*
sapidus

Chesapeake Sci. 12, 1-13

Murray, F. (1981)

Fluoride cycles in an estuarine ecosystem

Sci. Total Environm. 17, 223-241

Newman, J.R. (1977)

Sensitivity of the house martin, *Delichon urbica*, to fluoride
emissions

Fluoride 10, 73-76

Newman, J.R. and J.J. Murphy (1979)

Effects of industrial fluoride on black-tailed deer (Preliminary
report)

Fluoride 12, 129-135

Newman, J.R. and M-H Yu (1976)

Fluorosis in black-tailed deer

J. Wildl. Dis. 12, 39-41

Neuhold, J.M. and W.F. Sigler (1960)

Effects of sodium fluoride on carp and rainbow trout

Trans. Am. Fish. Soc. 89, 358-370

Neuhold, J.M. and W.F. Sigler (1962)

Chlorides affect the toxicity of fluorides in rainbow trout

Science 135, 732-733

Oliveira, L. et al. (1978)

Culture studies on the effects from fluoride pollution on the growth
of marine phytoplankters

J. Fish. Res. Bd Can. 35, 1500-1504

Pankhurst, N.W. et al. (1980)

- The effect of a fluoride effluent on marine organisms
Environ. Pollut. (Ser. A) 23, 299-312
- Pillai, K.S. and U.H. Mane (1985)
Effect of fluoride effluent on fry of Catla catla (Hamilton)
Fluoride 18, 104-110
- Pimentel, R. and R.V. Bulkley (1983)
Influence of water hardness on fluoride toxicity to rainbow trout
Environ. Toxicol. Chem. 2, 381-386
- Rose, D. and J.R. Marier (1977)
Environmental fluoride
NRCC/CNRC, no. 16081, Ottawa, Canada
- Sanders, H.O. and O.B. Cope (1966)
Toxicities of several pesticides to two species of cladocerans
Trans. Am. Fish. Soc. 95, 165-169
- Seel, D.C. and A.G. Thomson (1984)
Bone fluoride in predatory birds in the British Isles
Environ. Pollut. (Ser. A) 36, 367-374
- Shaikh, Y.A. and P.K. Hiradhar (1986)
Effect of fluoride on some hematological parameters of an estuarine mudskipper, *Boleophthalmus dussumieri*
Fluoride 19, 58-60
- Shepard, H.H. and R.H. Carter (1933)
The relative toxicity of some fluorine compounds as stomach insecticides
J. Econ. Entomol. 26, 913
- Shupe, J.L. et al. (19..)
Effects of fluorides in domestic and wild animals
In: F.W. Oehme (Ed.) Hazardous and Toxic Substances Vol. 2, Toxicity of Heavy Metals in the Environment, 517-540
Marcel Dekker Inc., New York
- Shupe, J.L. et al. (1984)
Fluoride toxicosis in wild ungulates
J. Am. Vet. Med. Assoc. 185, 1295-1300
- Sigler, W.F. and J.M. Neuhold (1972)
Fluoride intoxication in fish - a review
J. Wildl. Dis. 8, 252-254
- Smith, L.R. et al. (1985)
Studies on the acute toxicity of fluoride ion to stickleback, fathead minnow, and rainbow trout
Chemosphere 14, 1383-1389

Stewart, J.E. and J.W. Cornick (1964)

Lobster (*Homarus americanus*) tolerance for Tris buffer, sodium fluoride, and sea water extracts of various woods

J. Fish. Res. Bd Can. 21, 1549-1551

Stewart, D.J. et al. (1974)

Natural fluoride levels in Bluff area, New Zealand. I. Concentrations in wildlife and domestic animals

N. Z. J. Sci. 17, 105-113

Suga, S. et al. (1986)

Biological significance of fluoride in fish teeth

In: Tsunoda, H. and M-H. Yu (eds) Fluoride Research, 285-297

Studies in Environmental Science 27

Elsevier Science Publishers, Amsterdam

Suttie, J.W. et al. (1985)

Effects of fluoride ingestion on white-tailed deer (*Odocoileus virginianus*)

J. Wildl. Dis. 21, 283-288

Suttie, J.W. et al. (1987)

Effects of fluoride emissions from a modern primary aluminium smelter on a local population of white-tailed deer (*Odocoileus virginianus*)

J. Wildl. Dis. 23, 135-143

Szewielow, A. (1981)

Fluoride in krill (*Euphausia superba* Dana)

Meeresforsch. 28, 244-246

Taft, W.H. and D.F. Martin (1974)

Sedimentary fluorite in Tampa Bay, Florida

Environ. Letters 6, 167-174

Tiews, K. et al. (1982)

The carry-over of fluoride from krill meal pellets into rainbow trout (*Salmo gairdneri*)

Arch. Fischereiwiss. 32, 39-42

Vogel, E. (1971)

Chemical constitution and mutagenic action VI. Induction of dominant and recessive lethals by 1-aryl-3,3-dialkyltriazenes in *Drosophila melanogaster*

Mut. Res. 11, 397-410

Vogel, E. (1973)

Strong antimutagenic effects of fluoride on mutation induction by

Treminon and 1-phenyl-3,3-dimethyltriene in *Drosophila melanogaster*

Mut. Res. 20, 339-352

- Vohra, P. (1973)
Fluoride tolerance of Japanese quail
Poult. Sci. 52, 391-393
- Wallen, I.E. et al. (1957)
Toxicity to *Gambusia affinis* of certain pure chemicals in turbid waters
Sewage and Industrial Wastes 29, 695-711
- Walton, K.C. (1984)
Fluoride in fox bones near an aluminium reduction plant in Anglesey, Wales, and elsewhere in the United Kingdom
Environ. Pollut. (Ser. B) 7, 273-280
- Walton, K.C. (1985)
Fluoride in bones of small rodents near an aluminium reduction plant
Water, Air and Soil Pollut. 26, 65-70
- Walton, K.C. (1986)
Fluoride in moles, shrews, and earthworms near an aluminium reduction plant
Environ. Pollut. (Ser. A) 42, 361-371
- Walton, K.C. (1987a)
Tooth damage in field voles, wood mice and moles in areas polluted by fluoride from an aluminium reduction plant
Sci. Total Environm. 65, 257-260
- Walton, K.C. (1987b)
Factors determining amounts of fluoride in woodlice *Oniscus asellus* and *Porcellio scaber*, litter and soil near an aluminium reduction plant
Environ. Pollut. 46, 1-9
- Wang, W. (1986)
Toxicity tests of aquatic pollutants by using common duckweed
Environ. Pollut. (Ser. B) 11, 1-14
- Wantland, W.W. (1956)
Effects of various concentrations of sodium fluoride on parasitic and free-living Protozoa and Rotifera
J. Dental Research 35, 763-772
- Weinstein, L.H. et al. (1973)
Effects of hydrogen fluoride fumigation of bean plants on the growth, development, and reproduction of the Mexican bean beetle
Proc. Int. Clean Air Congr. 3rd, A150-A153, Düsseldorf, VDI.
- Weismann, L. and L. Svatařáková (1974)
Toxicity of sodium fluoride on some species of harmful insects
Biológia (Bratislava) 29, 847-852

WHO (1984)

Fluorine and Fluorides

Environmental Health Criteria 36

World Health Organization, Geneva

Woodiwiss, F.S. and G. Fretwell (1974)

The toxicities of sewage effluents, industrial discharges and some chemical substances to brown trout (*Salmo trutta*) in the Trent river authority area

Wat. Pollut. Control (G.B.) 73, 396-405

Wright, D.A. (1977)

Toxicity of fluoride to brown trout fry (*Salmo trutta*)

Environ. Pollut. 12, 57-62

Wright, D.A. and A.W. Davison (1974)

Fluoride in marine animals

Mar. Pollut. Bull. 5, 119-121

Wright, D.A. and A.W. Davison (1975)

The accumulation of fluoride by marine and intertidal animals

Environ. Pollut. 8, 1-13

Zhang, R. and S. Zhang (1982)

Toxicity of fluorides to fishes (In Chinese; abstract in English)

Huanjing Kexue 3, 1-5

4.3 REFERENCES CHAPTER 3

EPA (1984)

Estimating "Concern Levels" for Concentrations of Chemical Substances
in the Environment

Environmental Effects Branch, Health and Environmental Review
Division, Environmental Protection Agency

Kooijman, S.A.L.M. (1985)

Een Veiligheidsfactor voor LC50-waarden met Betrekking tot de Variatie
tussen Soorten

TNO-rapport nr. R 85/49, Organisatie voor Toegepast-
Natuurwetenschappelijk Onderzoek, Delft, The Netherlands

Kooijman, S.A.L.M. (1987)

A safety factor for LC50-values allowing for differences in
sensitivity among species

Wat. Res. 21, 269-276

Slooff, W. et al. (1986)

Margins of uncertainty in ecotoxicological hazard assessment

Environ. Toxicol. Chem. 5, 841-852

Van Straalen, N.M. (1986)

Stofgehalten in de Bodem - (Geen) Effecten op bodemdieren

In: Symposium Bodemkwaliteit, 10 December 1986, Ede, 75-84

VTGB (Voorlopige Technische Commissie Bodembescherming), Leidschendam,
The Netherlands

FLUORIDE CONTENTS IN GRASS RELATED TO ATMOSPHERIC FLUORIDE CONCENTRATIONS

Ludger J. Van der Eerden

Research Institute for Plant Protection, Department of Ecology,
Binnenhaven 12, 6700 GW Wageningen (the Netherlands).

ABSTRACT

Cattle will be intoxicated if the fluoride content in grass (F_G) is too high. The background level of F_G is very low (1 to 2 $\mu\text{g.g}^{-1}$), but will increase due to atmospheric fluorides (F_A). The relation between F_A and F_G is influenced by many factors. The most relevant of them (wind, rain, grass growth and standing crop) are discussed.

A relatively simple model is presented, that describes the increase and decrease of F_G in dependence on F_A , season and rainfall. This model is useful for generalisation of measured F_G s, to give an insight in daily and seasonal fluctuations and to compare standards for F_A with standards for F_G . To prevent an excess of 55 $\mu\text{g.g}^{-1}$ for F_G (which is assumed to be a threshold for fluoride intoxication to cattle), the maximum acceptable 24 hours average of F_A is 0.8 $\mu\text{g.m}^{-3}$ during the growing season and 0.3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ in the remaining part of the year. These F_A -concentrations are lower than the F_A -threshold for plant damage.

INTRODUCTION

Air-quality standards for fluorides have the purpose to protect human beings, animals, crops and natural ecosystems against fluoride intoxication. Important criteria for standardization are effect-thresholds. Thresholds for plant injury have been evaluated rather frequently (Mc Cune, 1969; NAS, 1971; Guderian, 1977; Posthumus, 1981; Van Haut & Krause, 1982). Thresholds for human health are much higher than for plants, so that they are less relevant for setting standards (Gezondheidsraad, 1981). Fluoride effects on animals are less studied than effects on plants, although

many times fluoride intoxication of cattle is observed (Suttie, 1969; Quinche, 1974; Debackere & Delbeke, 1978). Fluoride effects on cattle are caused by consumption of fluoride containing fodder and water; inhalation of fluoride contaminated air is almost neglectable. Fluoride causes several effects:

- a. an inhibition of bone formation and a stimulation of the demolition of bone tissue (mainly based on a deficiency of Ca and P), which results among other effects in an increased fragility of the skeleton and reduced mobility,
- b. inhibition of the enamel formation on growing teeth. This results in enhanced abrasion and even in loss of teeth. Of course this effect reduces consumption of fodder. Enamel injury only occurs with young animals,
- c. reduced fermentation of fodder in paunch and intestines, due to reduction in enzyme activity in these organs.

All of these effects result in a decreased synthesis of proteins, milk and meat. In most literature the threshold for enamel injury is regarded to be the lowest of the three fluoride effects, mentioned here. However, Eckerline et al. (1986) conclude from a re-evaluation of data, published by Stoddard et al. (1963), that reduction of milk production can occur due to fluoride in grass at levels below the threshold for impairment of teeth or skeleton. But verification of this important conclusion in the field situation has not been performed yet.

In research some attention has been paid to the toxicity of species of the *Theaceae* family which accumulate amounts of fluorides in their leaves, even without any atmospheric pollution (NAS, 1971). But most studies on fluoride intoxication of animals are almost completely restricted to cattle, although fauna in natural ecosystems (e.g. deer) is threatened as well. As far as consumption is concerned attention is largely limited to grasses. This paper is not an exception in that sense: it is focused on fluoride effects on cattle by means of grass consumption.

To protect cattle it is necessary to have either a standard for the fluoride content in fodder or a standard for a atmospheric fluoride concentration that prevents too high fluoride contents in fodder. Accumulation of fluorides in fodder via soil and roots generally is of minor importance (Garber et al, 1967). One exception may be that plants grown in more acidic soil (and poor in organic

matter) tend to have a somewhat higher fluoride content.

Some standards for atmospheric fluorides (some of them are still in the stage of recommendations) with a 24 hours average are 8.5 (Canada), 7 (Montana and New York (USA), China), 5 (USSR), 4 (West Germany, Belgium), and $2.8 \mu\text{g.m}^{-3}$ (The Netherlands). There are also standards for month-, growing season- and yearly averages.

In most cases standards for fluoride content in pasture grass and fodder are not (yet) stated by law. Recommended standards for a maximum allowable fluoride content are 40 (NAS, 1971), 50 (Hapke, 1977), 55 (Anonymus, 1981) and $80 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Suttie, 1969) and 40 (Suttie, 1969) and $30 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Brustier & Pitet, 1960; Guderian et al, 1971; Prival & Fischer, 1973; Wood, 1973; Anonymus, 1981) as an average over a year.

Generally in environmental politics a small set of standards is preferred: for instance one standard that protects both plants and animals. But it appears from a review of literature data that the relation between atmospheric fluoride concentrations and fluoride contents in fodder is not very consistent. Therefor two standards are necessary.

Although toxicity differs per compound, most standards involve all fluorides or fluorides which are soluble in water at a neutral pH. To plant injury only soluble fluoride and particularly HF is relevant. But to cattle fluoride compounds soluble at pH 1.5 are important as well, because the pH is 1,5 in the maws of cattle.

In the following chapters the term "fluoride" refers to the total of fluoride compounds present in the atmosphere or plant. The following abbreviations will be used in this article: F_A - atmospheric fluoride concentration (in $\mu\text{g.m}^{-3}$) and F_G - fluoride content in grass (in $\mu\text{g.g}^{-1}$, dry mass).

Several research workers have described the relation between the fluoride content in grass and the fluorides, deposited in rain gauges or on lined papers (Miller et al, 1953; Adams, 1957; Garber, 1970; Israël, 1974; Davison et al, 1976; de Temmerman, 1984). By "transforming" those deposition data into atmospheric concentrations an insight can be obtained into the relation between the atmospheric fluoride concentration and the fluoride content in grass. Research describing a direct relation between these two parameters is scarce. Hitchcock et al. (1971) found the regression:

$$F_G = 1.13 F_A T + 1.17 \quad (1)$$

F_G = fluoride content in grass in $\mu\text{g.g}^{-1}$, F_A = atmospheric fluoride concentration in $\mu\text{g.m}^{-3}$, T = exposure time in days.

McLean & Schneider, 1973 came to a slightly different regression:

$$F_G = 4.12 F_A T - 2.56 \quad (2)$$

Besides the linear relation (1), Hitchcock et al, 1971 presented an other formula in which a factor was introduced to describe the decrease of F_G after exposure:

$$F_G = 4.22 F_A^{0.82} T^{0.70} e^{-0.032D} \quad (3)$$

D = post exposure time in days.

De Temmerman (1984) considered a formula in which the effect of rainfall is incorporated:

$$F_G = 128 F_{A,3}^{0.13} \cdot F_{A,2}^{0.59} \cdot F_{A,1}^{0.45} \cdot e^{-0.0043 N_{1,2}} \quad (4)$$

Here $F_{A,X}$ is the average F_A in the X -st week before grass sampling and $N_{1,2}$ the precipitation in mm in the fortnight before this sampling date.

The regression models, mentioned here, have in common that they describe fairly well the situation from which they originate ($r = 0.6 - 0.8$) and that they are based on a relative little amount of data ($n < 50$). The first three formulas rather are more useful to evaluate laboratory fumigations than to field situations. Comparison of these regressions learns that dependent on the input data, the results can deviate some hundreds of percents and that is difficult to make the right choice between them.

In this paper a new formula will be added. It integrates several factors that influences the fluoride accumulation: rainfall, standing crop and velocity of dilution due to crop growth. The concept of this model is based on measured causalities. The first aim of this model is to relate standards for fluorides in fodder to atmospheric fluorides, to simplify the evaluation of environmental consequences of fluoride emissions. Secondly the model is aimed to be useful to evaluate and generalize measured fluoride contents in grass.

MATERIAL AND METHODS

Field sampling

The field experiments were performed around several fluoride sources,

in the Netherlands only. The Netherlands has sea climate with an average summer temperature of 16°C (June-September) and a winter temperature of 5°C (December-February). Minimum temperature is about -15°C and snow cover over pasture grass generally lasts less than 10 days. The precipitation is 750 l m^{-2} (-mm) per year and is equally spread over the whole year.

Grass is cut out of a pasture with a grass scissors, in a grid with 16 plots over a surface of 9 to 9m. On every plot one hand grip is cut off. The grass must be cut off just above the stubble, but avoiding to contaminate the sample with soil particles. There is always a little bit of soil in the grass sample. The percentage of soil in the grass sample appears to have a seasonal fluctuation. Under Dutch circumstances it is approximately 2% (dry weight) in summer and 8% in winter. Cattle consumes also soil when grazing: for cows approximately 5% in summer and 20% in winter. The soil fluoride is partly soluble in the maws of cattle and must therefore be incorporated in evaluation studies. This is less relevant in summer in regions with a low extractable fluoride-content in the soil. The percentage of fluorides in the soil that is soluble at pH 1.5 differs per soil type between 50% and less than 5%. In winter and on soil types with a high soluble-fluoride content the contamination of fodder with soil particles is important. If, for instance, the soil fluoride content is $400 \mu\text{g.g}^{-1}$ and half of it is soluble at pH 1.5, then a maximum of $55 \mu\text{g.g}^{-1}$ in fodder means that in winter the fluoride content in grass without soil particles may not be higher than $30 \mu\text{g.g}^{-1}$. But recent literature suggests that high percentages of extractable fluorides are mainly found in fluoride poor sandy soils (Van den Berg *et al*, 1988). In the rest of this article this point is neglected: with F_G the fluoride content in cut grass is meant. That a small part of the measured fluorides descends from the soil is left out of consideration.

There is a good reason for a fixed height to cut off the grass: highest fluoride contents are found in the upper layer of the grass vegetation. The low fluoride contents in grass at lower levels dilutes the higher contents above in the grass. In most plant species this distribution is expected to be caused by a transport to younger leaves and to the tips and edges of the leaf (NAS, 1971). But in grass it is probably mainly an effect of higher deposition velocity and not a transport to the tips of the leaves (Van der Eerden, 1981).

Fluoride fumigations

The fumigation experiments were performed in climate conditioned chambers, ventilated with charcoal filtered air. The temperature was 8-14°C, the relative humidity 40-70%, light intensity 15-40 W m⁻² (12 hours a day) and the wind velocity 0.2-0.3 m sec⁻¹.

Lolium perenne cv. Pelo, was the grass cultivar, used in the fumigation experiments. The grass was growing on a nutrient rich, humous soil with a pH-CaCl₂ of 6.5 and a fluoride content of 110 µg.g⁻¹.

Fluoride analysis

The grass is dried at 105°C and grinded with an electric coffee grinder. A sample of 0.5 g is ashed for 7 hours at 500°C. After a melt in NaOH the material is dissolved in water. Then the fluoride is distilled from the solution by sulphuric acid at 180°C, condensed and mixed with a colour agent: lanthanum alizarin complexan and measured colorimetrically at a wave length of 620 nm (Weinstein et al, 1972).

All deviations combined, caused by sampling, drying and analysis the standard deviation of a grass sample from a pasture with a F_G of 40 µg.g⁻¹ can be estimated to 10 µg.g⁻¹.

The fluoride concentration in the air was measured with soda coated silver balls: air is sucked through a tube full of these balls. After 24 hours the coating of the balls is washed off with water and measured like the fluoride in grass (Buck & Stratmann, 1965).

All atmospheric fluoride concentrations, both in the fumigation experiment and in the field surveys are 24 hours measurements.

RESULTS

background content of F_G

In the growing seasons of three following years, containers with nutrient rich humous soil (30 l) and a sod of *Lolium multiflorum* cv. Optima was placed on 3 locations without fluoride sources at a distance less than 30 km. Every 14 days the grass was harvested and F_G was measured. In surroundings without fluoride sources, F_G fluctuates in

dependence on growth and precipitation. Probably soil particles (considered to be a natural "contamination") cause this fluctuation of F_G (Table 1). Many research workers mention background F_G s of 10 to 22 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Benedict *et al*, 1964; Guderian *et al*, 1969; NAS, 1971; Less *et al*, 1975). De Temmerman *et al*, (1978) found background levels in 12 grass species between 2 and 6 $\mu\text{g.g}^{-1}$. However, Table 1 suggests that completely uncontaminated grass of the species *Lolium multiflorum* probably contains only 1 or 2 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Table 1. Average fluoride content in grass (F_G) in $\mu\text{g.g}^{-1}$ in relation to low and high dry matter production (50-150 g.m^{-2} and 150-400 g.m^{-2} , respectively) in 14 days and precipitation in the last week before sampling date.

Fluoride content in grass

	low dry matter production		high dry matter production	
	F_G	(n)	F_G	(n)
rainfall in mm in the week before sampling				
< 0.5	6.0	(8)	3.5	(17)
0.5 - 5.0	4.0	(12)	2.5	(6)
5.1 - 25	3.0	(12)	2.0	(21)
> 25	2.5	(10)	1.5	(12)

Spatial and temporal fluctuations

The spatial differences of F_G in a pasture can be considerable. For example the average F_G of 40 subsamples of 20 X 20 cm being 40 $\mu\text{g.g}^{-1}$, sampled over a surface of 50 to 50 m had a coefficient of variation of 20%.

To obtain information in the temporal fluctuation, grass has been sampled on one plot, on several days shortly after each other. The average F_G was 40 $\mu\text{g.g}^{-1}$. A significant correlation ($P < 0.005$) was found between a

F_G on one day and the F_G two days afterwards: 0.66. After 4, 14 and 30 days the correlation was not significant anymore ($P > 0.05$): 0.35, 0.21 and 0.16 respectively. This indicates that a F_G , sampled on a certain day provides only little information about F_G s that existed on days before and after that sampling date. In other words, a sampling frequency of once per month (which is normally used in monitoring programmes) does not represent an average over the total month, but is only a random sample out of a population of some 15 to 30 values.

Causes of fluctuations in F_G

Besides F_A and exposure time, wind, rain, standing crop, biomass production and species properties determine the level of F_G . Some of these factors are discussed in more details here.

Atmospheric concentration (F_A)

In a fumigation experiment we exposed grasses for 1, 6 and 17 days to three F_A levels. Biomass increase was not influenced by the fumigations. We found a linear relation between F_A and F_G . The slope of this relation increases with longer exposures (Fig. 1). This slope is dependent on biomass increase, but not the linearity.

With a constant F_A , F_G tends to reach an equilibrium level. This level is linearly related to F_A . So it is not a real saturation level. In the fumigation experiments presented here, at a F_A of $0.83 \mu\text{g.m}^{-3}$ an equilibrium was reached after 2 days, but it lasted longer with higher F_A s (Fig. 2). The data presented in the Figures 1 and 2 are from fumigation experiments with a low deposition velocity (wind velocity: $0.2\text{-}0.3 \text{ m.sec}^{-1}$) and with a low relative humidity (40-70%). In the field situation, with generally a higher deposition velocity, the equilibrium level is probably reached much earlier.

Figure 1. Relation between the atmospheric fluoride concentration (F_A) and the fluoride content in grass (F_G) at 3 exposure lengths. The vertical bars are standards deviations ($n = 4$).

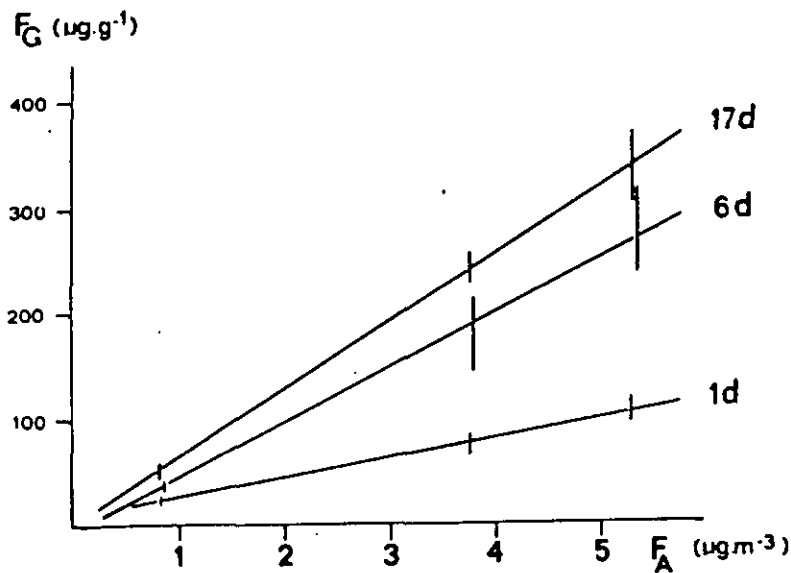
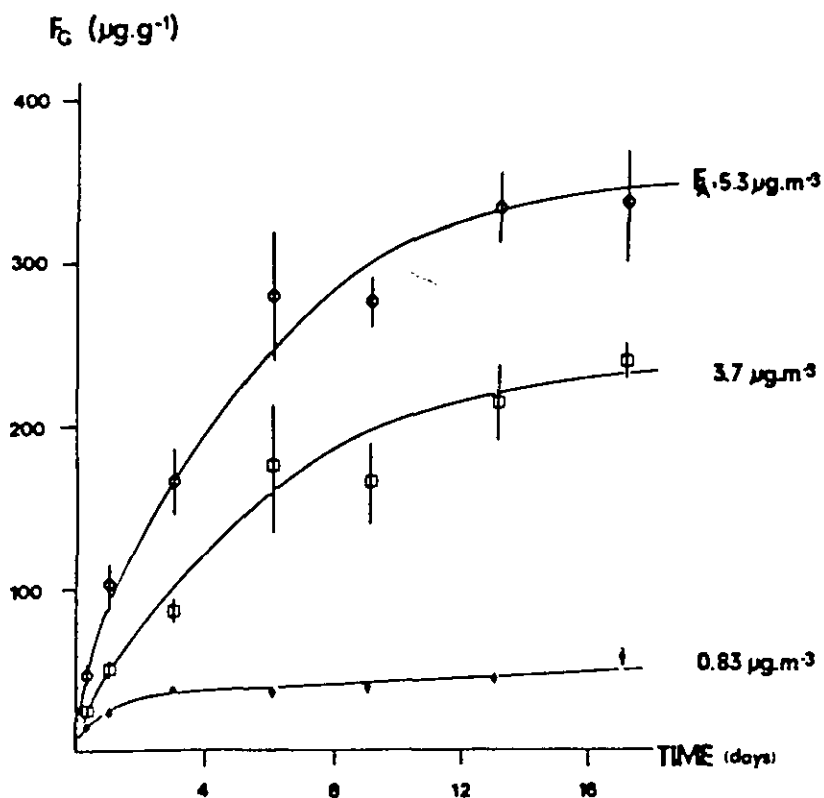


Figure 2. Relation between the fluoride content in grass (F_G) and the exposure time at 3 atmospheric fluoride concentrations (F_A). The vertical bars are standard deviations ($n = 4$).



From fumigation experiments with fluctuating concentrations it was concluded that fluctuations at low F_A levels had no influence on the final F_G if these fluctuations were preceded or followed by a high F_A level. This was in agreement with field observations where the level of correlation between F_A and F_G appeared to be dependent on the definition of F_A . If F_A was averaged over the period before the sampling date and beginning after the last rainy day (> 2 mm in 24 hours), the linear regression was:

$$F_G = -1.8 + 72.3 F_A$$

The explained variance in this regression is 39% ($n=22$). If not the average, but the highest F_A during that same period is used, the regression gets the form:

$$F_G = 3.8 + 31.0 F_A^*$$

The explained variance has strongly increased: 68%. This supports the supposition that a peak in F_A is more important to F_G than an average of F_A .

After an exposure period, F_G will decrease in dependence of growth, wind and precipitation (see also later in this paragraph). It was found that during a period with a background level of F_A , F_G decrease with an average "half live time" of 4 days in summer and 12 days in winter.

Wind velocity and rainfall

In a fumigation experiment we examined the influence on F_G of the wind velocity between 0.25 and 5.0 $\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$. The relation between the wind velocity (V) and F_G appeared to be :

$$F_G = 81.7 + 12.1 V \quad (n = 53, r = 0.83)$$

In a field survey we measured that a very rainy days (5 to 30 mm in 24 hrs) can cause a decrease of F_G until 80%. The maximum amount that can be washed off by rain can be simulated by firmly washing the grass with tap water. The percentage of fluorides that can be washed off decreases the days after the end of the exposure and it depends both on the amount of precipitation and the intensity of it.

In the field situation the observation was made that in most cases a day with a precipitation of more than 2 mm, combined with a F_A near to a background level was enough to decrease F_G until background levels.

Other air pollutants

Grass was fumigated with HF ($2 \mu\text{g.m}^{-3}$), alone and in combination with NH_3 or SO_2 (both $100 \mu\text{g.m}^{-3}$). After 4 days there was no significant difference between these treatments. Also pre- and post-exposures to SO_2 and NH_3 did not influence the uptake and decrease of fluoride in grass significantly. The percentage of fluorides that could be washed off or washed out was not influenced by SO_2 and NH_3 as well.

Standing crop and biomass production

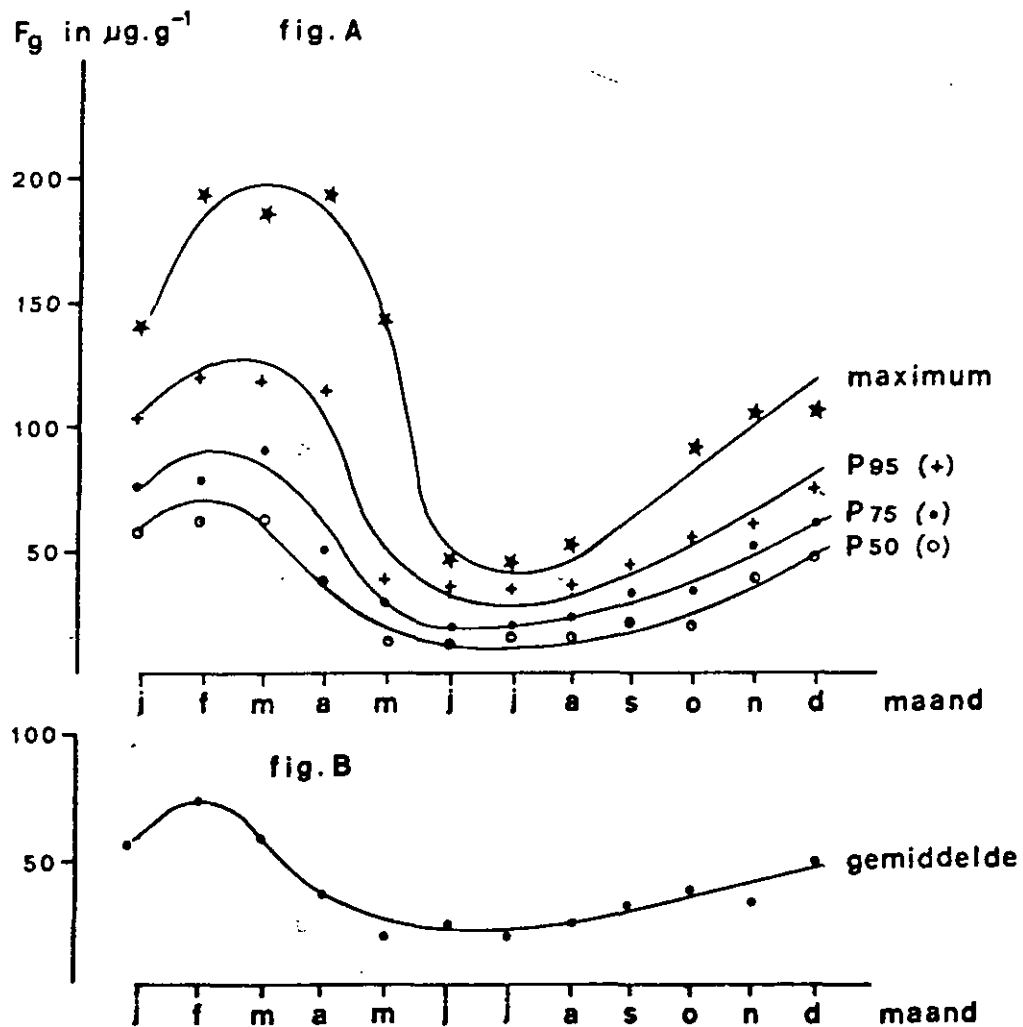
Figure 3 shows month averages of 32 sets of F_G s with a year average of $38 - 42 \mu\text{g.g}^{-1}$. Every set consists of 12 F_G s, sampled on the same plot: one for every month. Sampling was performed around two point sources. With a annual average F_G of $40 \mu\text{g.g}^{-1}$ monthly averages fluctuate from $70 \mu\text{g.g}^{-1}$ in February until $20 \mu\text{g.g}^{-1}$ in June. In February $90 \mu\text{g.g}^{-1}$ is exceeded once per 4 measurements and $120 \mu\text{g.g}^{-1}$ in 1 per 20 measurements.

Table 2 gives more detailed information on the average seasonal fluctuations of F_G . The ratio mentioned in this table is based on year averages of 38 to $42 \mu\text{g.g}^{-1}$. But lower average F_G s appear to follow these seasonal patterns as well (e.g. Table 1). Information is very poor about F_G s with a annual average higher than $50 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Table 2. Ratio of the fluoride content in grass (F_G), measured in a certain period and the corresponding year average. The ratios are based on 130 sets of 12 'month values'. The ratio is called "seasons-index".

Period	seasons-index	Period	seasons-index
first half of January	1.5	first half of July	0.5
second half of January	1.7	second half of July	0.6
first half of February	1.9	first half of August	0.6
second half of February	2.1	second half of August	0.6
first half of March	1.9	first half of September	0.6
second half of March	1.6	second half of September	0.7
first half of April	1.1	first half of October	0.8
second half of April	0.7	second half of October	0.8
first half of May	0.6	first half of November	0.9
second half of May	0.6	second half of November	1.0
first half of June	0.6	first half of December	1.1
second half of June	0.5	second half of December	1.3

Figure 3. The monthly averages of fluoride contents in grass (F_G) with a year average of $38 - 42 \mu\text{g.g}^{-1}$ and the fluctuation of some percentiles (P95, P75 and P50). $n = 32$ per month.



Modeling the relation between F_A and F_G

Based on conclusions mentioned above, a relation between F_A and F_G has been defined. This relation has been built up with the following elements:

- F_G is linearly related to F_A . Therefore is $F_G = k F_A$ (Fig. 1).
- The increase of F_G (during exposure) is faster than the decrease (after exposure).
- An exposure period can be considered to start after a day with more than

2 mm rainfall (F_G has become very low then) and ends on the sampling date. The highest F_A in that period (called F_A^* further on) determines F_G . Therefore is $F_G = K F_A^*$.

- After the day that F_A^* has occurred F_G decreases. The velocity of decrease is dependent on the season. To describe the decrease of F_G , the seasons-index can be introduced in a negative exponential function: $\exp(-(K_2 \cdot Si^{-1})$. Si is the seasons-index as mentioned in Table 2 and T the number of days between the day F_A^* occurred and the sampling date. From regression analysis it was concluded that K_2 is 0.1.
- In the formula: $K Si F_A^* \exp(-0.1 si^{-1})$, K can be estimated by relating measured and calculated F_G s. This has been done with 127 measurements around two fluorides sources in the South West of the Netherlands. K appeared to be 90. Thus the total model gets the form:

$$F_G = 90 Si F_A^* \exp(-0.1 Si^{-1} T) \quad (5)$$

Si is the seasons-index (Table 2), F_A^* is the highest (24 hrs average) F_A between a day with more than 2 mm rain and the grass sampling date. T is the number of days between the day that F_A^* occurred and the sampling date.

EVALUATION

The observation that rainfall can decrease F_G is in agreement with most literature data. A negative correlation between F_G and rainfall was also found by Davison & Blakemore (1976) and De Temmerman (1984), although the slope of this regression differs considerably between the authors. But that has to be attributed to the fact that the relation between F_G and rainfall is much more complicated than only a relation between the volume of precipitation and F_G .

A clear positive correlation was found between wind velocity and uptake of atmospheric fluorides by grass, which obviously is caused by reduction in boundary layer resistance. A negative correlation with wind was found by De Temmerman (1984): after a fumigation with HF, higher wind velocities caused considerable loss of fluorides out of the grass.

Because wind and rain are effective in decreasing F_G , one could believe that most of the atmospheric fluorides is adsorbed on the outer surface of

the leaves. But very little influence of the presence of SO_2 or NH_3 was found on the relation between F_A and F_G . Certainly these gases make the leave surface more acidic and alcalic, respectively. They would have influenced F_G in the case that the increase of F_G is only a surface process. Based on results of De Temmerman (1984), the same can be said from the decrease of F_G : he found no influence of the pH of washing water between 4.5 and 9.1 on the percentage of fluorides that can be washed off.

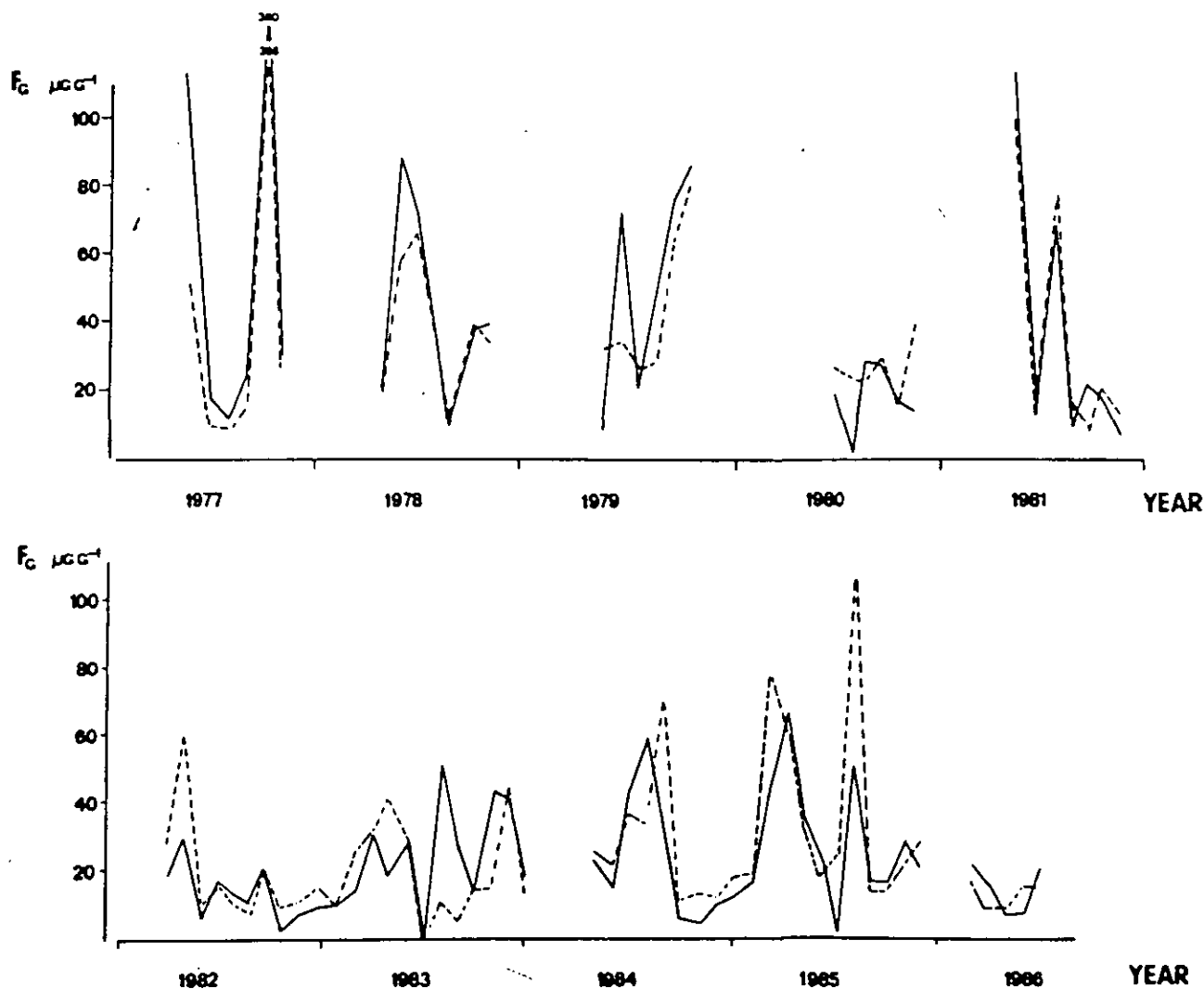
One consequence of the great seasonal fluctuation is that in the calculation of a year average no month value can be missed. If, for example the February-value is not used, a year average of $40 \mu\text{g.g}^{-1}$ becomes $34 \mu\text{g.g}^{-1}$. The seasons index (Table 2) can help to estimate a missing value, using the rest of the measurements.

The reliability of the F_A/F_G model, presented in the paragraph above, has been tested on 100 observations in the surroundings of an aluminium factory in the north of the Netherlands. In the first years only measurements were performed during the growing season. In the following years in winter no grass sampling occurred when the pasture was covered by snow. The correlation between calculated and measured F_G 's was 0.83. This correlation is illustrated in Figure 4. It must be concluded that the model does not have enough accuracy to predict (or substitute) F_G measurements. The explained variance in this test case was 68%. Certainly the model would gain in accuracy if the actual biomass (as a result of growth, grazing or mowing), the duration and intensity of rain showers and the fluctuation of F_A -concentrations within 24 hours would be taken into account. But that demands enormous instrumentation for collecting all data needed.

The model is suitable however, for simulating the behaviour and fluctuations of F_G and to relate standards for F_G to standards for F_A and also to 'generalize' measured F_G s. Some examples will illustrate these utilities.

The model gives an insight in the daily fluctuations of F_G and makes clear that a sampling frequency of once per month gives only very poor information on the month average F_G because the fluctuations are very large. The model gives also some possibilities to standardize. If for instance sampling has been taken place in an exceptional long dry period, with the model it can be estimated what the F_G would have been in a dry period of average length. Also it can be calculated which F_G s can be attained at a given F_A on a certain date of the year. For example a 24

Figure 4. Course during 10 years of the fluoride content in grass (F_G), measured every month (first years only in summer) on 1.5 km from a aluminium factory. The calculated F_G s are indicated with a dotted line and the measured F_G s with a solid line.



hours average of $F_A = 2.8 \mu\text{g.m}^{-3}$ (a recommended standard in the Netherlands) causes a F_G of $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ in summer (June) and $180 \mu\text{g.g}^{-1}$ in winter (February). After 4 dry days F_G is $24 \mu\text{g.g}^{-1}$ and $147 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectively.

The model can calculate which F_A concentrations are tolerable, given a maximum permissible F_G . For $F_G = 55 \mu\text{g.g}^{-1}$ F_A (24 hours average) must be $0.3 \mu\text{g.m}^{-3}$. But if only the grazing season (April - October) is taken into

account F_A can be $0.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Nevertheless the model indicates that to prevent an excess of $F_G = 55 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ F_A must be considerably lower than the F_A thresholds that are assumed to protect plants. The combination of thresholds for F_A (0.3 and $0.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ in winter and summer, respectively) and F_G ($55 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, both in summer and winter) have been tested in two local situations ($n = 235$). In 92% F_G and F_A did either exceed or did not exceed their thresholds simultaneously. That indicates again that the model is reasonable reliable.

If $F_G = 55 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ is not considered to be an absolute maximum, but a maximum for a month average, it depends on the frequency distribution of F_A which levels are tolerable.

Although the model presented here is based on measurements in a moderate sea climate, it can be useful under other climatic conditions as well. In that case the seasons-index (Table 2) and the definition of F_A^* have to be adapted in that case.

Acknowledgements

Thanks are due to Mr. G. Laurens who did the chemical analyses and Mr. J. van Achterberg for assistance in the field experiments.

REFERENCES

- Adams, D.F. (1957). Further applications of the limed paper technique in fluorine air pollution studies. *J. Air Poll. Control Ass.*, 7, 81-91.
- Benedict, H.M., J.M. Ross & R.W. Wade (1964). The disposition of atmospheric fluorides by vegetation. *Int. J. Air. Wat. Pollut.*, 8, 279-89.
- Brustier, V. & G. Pitet (1960). Sur la pollution de l'atmosphère par des poussières fluorées. *Arch. mal. profess.*, 21, 71-3.
- Buck, M. & H. Stratmann (1965). Ein Verfahren zur Bestimmung sehr geringer Konzentrationen von Fluoriden in der Atmosphäre. *Mitteilung Landesanst. für Imm.- und Boden.-Schutz NRW*, West Germany.
- Davison, A.W., J. Blakemore & D.A. Wright (1976). A re-examination of published data on the fluoride content of pastures. *Environ. Pollut.*,

- Quality Monograph, 69-3, Am. Petr. Inst., New York. USA.
- McLean, D.C. & R.E. Schneider (1973). Fluoride accumulation by forage. *J. Environ. Qual.*, 4, 501-3.
- Miller, V.L., D.F. Allmendinger, F. Johnson & D. Polley, (1953). Lime papers and indicator plants in fluorine air pollution in vestigations. *Agr. and Food Chem.*, 1, 526-9.
- NAS (National Academy of Sciences), 1971. Fluorides. NAS. Washington D.C. USA.
- Posthumus, A.C. (1981). De invloed van luchtverontreiniging op planten. *Natuur en Techniek*, 7, 489-507.
- Prival, M.J. & F. Fischer (1973). Fluorides in the air. *Environment*, 3, 25-32.
- Quinche, J.P. (1974). La pollution des herbages du valais par le fluor et ses effect sur les bovions. *Revue suisse d'agriculture*, VI,3, 81-5.
- Stoddard, G.E., G.Q. Bateman, L.E. Harris, L.J. Shupe & D.A. Greenwood (1963). Effects of fluorine in dairy cattle. IV, milk production. *J. Dairy Sc.*, 46, 720-26.
- Suttie, J.W. (1969). Air quality for the protection of farm animals from fluorides *J.A.P.C.A.*, 4, 239-42.
- Van den Berg, R., H. Mesters-Bakhuis, J.J. van Staden & S. Van den Berg (1988). Extractie fluoriden uit rivierklei. Simulatie van de beschikbaarheid in de koemaag. Report nr 758474006. RIVM, Bilthoven, the Netherlands.
- Van der Eerden, L.J. (1981). Fluorideaccumulatie in gras. Voortgangsverslag, nr 1. Report Research Institute fot Plant Protection R 256, Wageningen, The Netherlands.
- Van Haut, H. & G. H. M. Krause (1982). Fluorwasserstoffwirkungen auf Pflanzen. *LIS-berichte*, 25. Landesanstalt fur Immissionsschutz, Essen, Federal Republic of Germany.
- Weinstein, L.H., J.S. Jacobsen and R.H. Mandl, (1972). Fluorine: Semi automated method *Journ. of the Ass. of off. Anal. Chem.*, 5, 998-1003.
- Wood, R. (1973). Fluorine as a pollutant. *Trans. J. Brit. ceramic Soc.*, 1, 35-37.

- 10, 209-15.
- Debackere, M. & F.T. Delbeke (1978). Fluoride pollution caused by a brickworks in the Flemish country side of Belgium. *J. Environ. Stud.*, 11, 245-52.
- De Temmerman, L.O., J.R. Istas, E.L. Rakelboom & H. Baten (1978). Fluor in grassoorten en bodem van een agrarisch gebied en een industriezone. *Landbouwtijdschrift*, 31, 515-24.
- De Temmerman, L. (1984). Invloed van atmosferische fluorideverontreiniging op kulturen van Engels Raaigras, *Lolium perenne* L. en op artificiële graslandassociaties. Dissertation, University of Ghent, Belgium.
- Eckerlin, R.H., G.A. Maylin & L. Krook (1986). Milk production of cows fed fluoride contaminated commercial feed. *Cornell Vet.*, 79, 403-14.
- Garber, K., R. Guderian & H. Stratmann (1967). Untersuchungen über die Aufnahme von Fluor aus dem Boden durch Pflanzen. *Qual. Plant Mater. Veg.*, 14, 223-36.
- Garber, K. (1970). Fluoride in rainwater and vegetation. *Fluoride*, 3, 22-6.
- Gezondheidsraad (1981). Advieswaarden voor anorganische fluoriden in de buitenlucht. VAR, 50, Ministry of Environmental Affairs. Leidschendam, the Netherlands.
- Guderian, R.H. van Haut & H. Stratmann (1969). Experimentelle Untersuchungen über Pflanzen schädigende Fluorwasserstoffkonzentrationen. *Forsch.-ber. des Landes NrWf.* Nr 02017. Westdeutscher Verslag, Köln, Federal Republic of Germany.
- Guderian, R. (1977). Air Pollution: Phytotoxicity of acidic gases and its significance in air pollution control. *Ecological Studies*, nr 22, Springer Verslag, Berlin, Federal Republic of Germany.
- Hapke, H.J. (1977). Immissionswirkungen bei Tieren. *Umschau*, 15, 517.
- Hitchcock, A.E., D.C. McCune, L.H. Weinstein & R.H. Mandle (1971). Effects of hydrogen fluoride fumigation on alfalfa and orchard grass: A summary of experiments from 1952 through 1965. *Contrib. Boyce Toms. Inst.*, 14, 363-86.
- Israel, G.W. (1974). A field study of the correlation of static lime paper sampler with forage and cattle urine. *Atm. Env.*, 8, 169-181.
- Less, L.M., A. Mc Greger, L.N.P. Jones, D.W. Cowling & E.L. Leafe, (1975). Fluorine uptake by grass from aluminium smelter fume. *Intern. J. Environ. Stud.*, 7, 153-160.
- McCune, D.C. (1969). On the establishment of air quality criteria, with reference to the effects of atmospheric Fluorine on vegetation. *Air*